

スーパージロース法による単層カーボンナノチューブ合成技術に関する研究

著者	木村 寛恵
発行年	2014
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2013
報告番号	12102甲第6835号
URL	http://hdl.handle.net/2241/00123355

スーパージグロース法による単層カーボン ナノチューブ合成技術に関する研究

木村 寛恵

2014年 2月

筑波大学大学院博士課程
数理物質科学研究科博士論文
博士（工学）

スーパージロース法による単層カーボンナノチューブ
合成技術に関する研究

木村 寛恵
物性・分子工学専攻

目次

第1章 序論

- 1.1 カーボンナノチューブ (CNTs)
- 1.2 単層カーボンナノチューブ (SWCNTs) の構造
- 1.3 単層カーボンナノチューブ (SWCNTs) の生成方法
 - 1.3.1 アーク放電法
 - 1.3.2 レーザーオープン法
 - 1.3.3 触媒化学気相蒸着法 (CCVD 法)
- 1.4 金属触媒からの単層カーボンナノチューブ (SWCNTs) 生成メカニズム
- 1.5 垂直配向単層カーボンナノチューブ集合体 (SWCNT-forest)
- 1.6 スーパーグロース法
- 1.7 垂直配向単層カーボンナノチューブ集合体 (SWCNT-forest) の評価方法
- 1.8 本研究の目的
- 参考文献

第2章 スーパーグロース法における原料ガスの一般化

- 2.1 諸言
- 2.2 実験方法
- 2.3 結果と考察
- 2.4 結言
- 参考文献

第3章 スーパーグロース法における単層カーボンナノチューブの構造制御

3-1 スーパーグロース法による SWCNT-forest 高さ（収量）の制御

- 3-1.1 諸言
- 3-1.2 実験方法
- 3-1.3 結果と考察
- 3-1.3 結言

3-2 スーパーグロース法による SWCNT-forest の結晶性制御

- 3-2.1 諸言
- 3-2.2 実験方法

3-2.3 結果と考察

3-3.3 結言

参考文献

第 4 章 収量と結晶性の排他性

4.1 諸言

4.2 実験方法

4.2 結果と考察

4.3 結言

参考文献

第 5 章 結論

第 1 章

第1章 序論

1.1 カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube, CNT) は、ナノテクノロジーの代表的な材料として脚光を浴びており、物理・化学的性質についての基礎研究および様々な応用に向けた研究が進んでいる。CNT は、その直径と幾何学的な構造 (炭素の結合配列の仕方) によって金属や半導体になるなどの電気的特性、非線形光学特性や、極めて強靱な機械的特性、ダイヤモンドを超える熱伝導特性などから、電界効果トランジスタ、ナノスケール配線材料、電子放出源、通信用光スイッチ、化学センサー、高強度複合材、熱デバイスなどの様々な用途に期待がもたれている [1, 2, 3]。

カーボンナノチューブには、Fig.1.1a のような単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs) と、Fig.1.1c のように、ナノチューブの層が入れ子になった構造の多層カーボンナノチューブ (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs) がある。SWCNTs は、バンドルとして束になった状態 (Fig.1.1b) で存在することも多くある。後述するように、巻き方を無作為に決めた場合、SWCNT の 1/3 は金属となり、2/3 は半導体となる。MWCNT はこれらを入れ子にしているため、一層金属ナノチューブが入っていると全体としては金属となるため、実質的には全ての MWCNT は金属的と考えて良い。

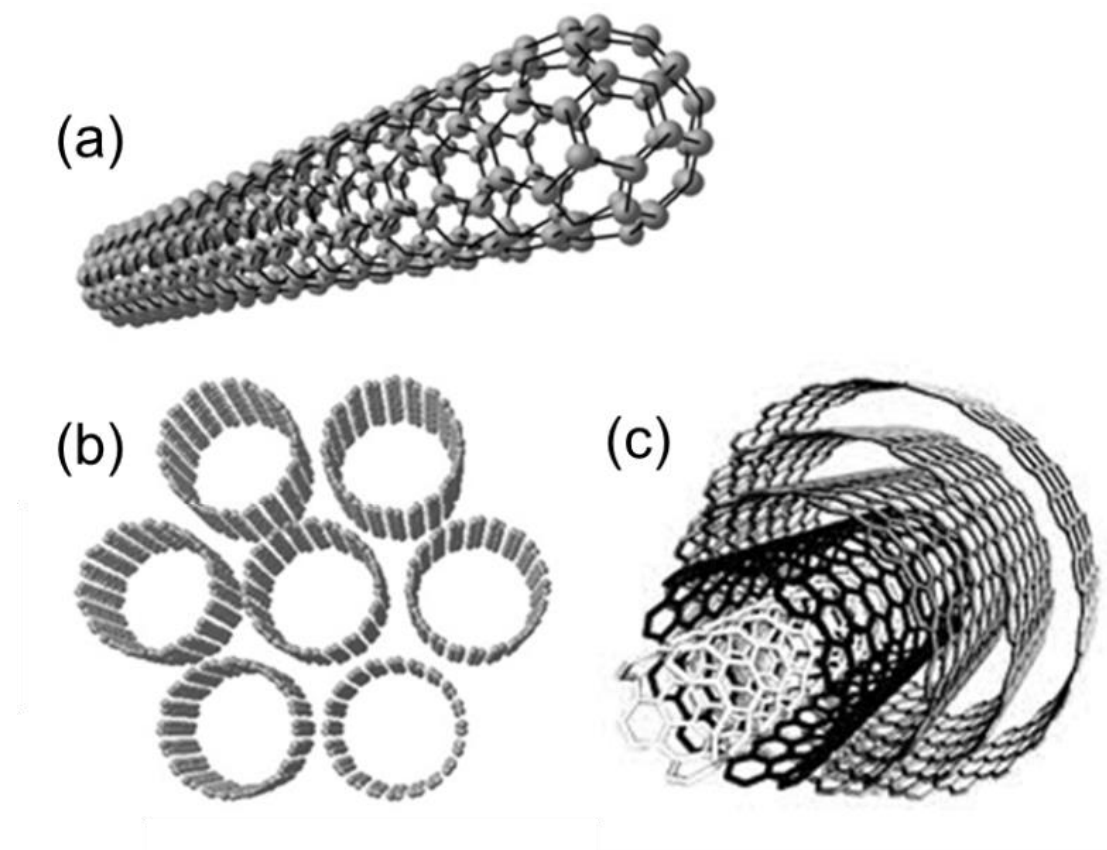


Fig. 1.1 a) SWCNT, b) A bundle of SWCNTs, c) MWCNT

1.2 単層カーボンナノチューブの構造

単層カーボンナノチューブ（SWCNT）の幾何学構造は、Fig. 1.2 に示すようにグラファイト一層分であるグラフェンシートの一部を切り取り丸めたものと考えることができる。SWCNTs のカイラリティ（巻き方）は、2つの整数（ n, m ）で表現される。グラフェンシートを考え、ある点と点からベクトル C_h だけ離れた点が重なるように巻く。炭素間の原子間距離

$$a = \sqrt{3}a_{c-c} = \sqrt{3} \times 1.42$$

2次元六方格子の基本格子ベクトルを

$$a_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a \right) \text{ と、 } a_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a \right)$$

とすると、

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m)$$

とする。Fig. 1.2 は、(6,3)の場合であり、ベクトル C_h を径にしてナノチューブを巻く。一方、ナノチューブの直径は次のように表現される。

$$D_t = \frac{|C_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}$$

カイラル指数のとりかたは、対照性があるので n と m をともに正として $n > m$ の場合のみを考えればよい。

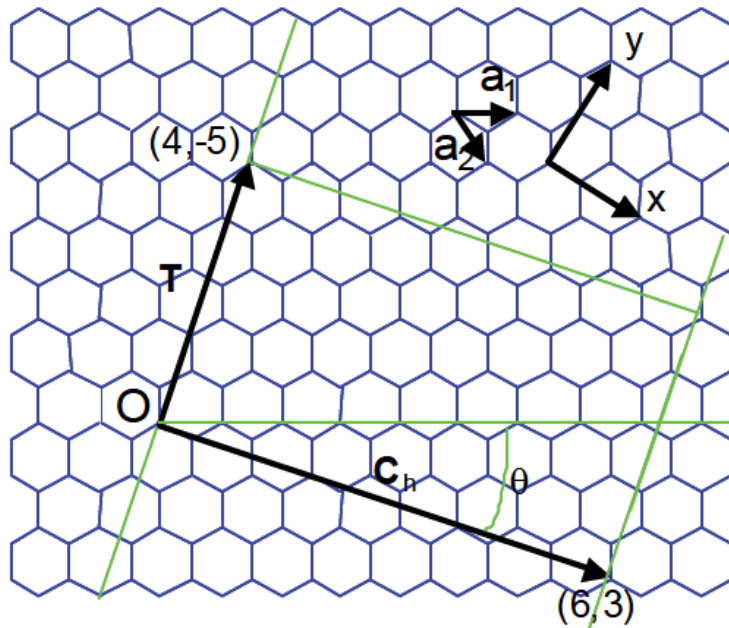


Fig. 1.2 Geometric structure of a SWCNT.

SWCNT が金属であるか半導体であるかはカイラル指数により決まり、 $n - m$ が 3 の倍数の時に金属性を示す(Fig. 1.3)。 $n=m$ のときをアームチェア型、 $(n,0)$ のときをジグザグ型、その他の場合をカイラル型と言うが、Fig. 1.4 にそれぞれ 3 種類のナノチューブ電子状態密度を示す。SWCNT の電子状態には一次元固体特有のヴァンホーヴ特異点と呼ばれる状態密度の発散が見られる。

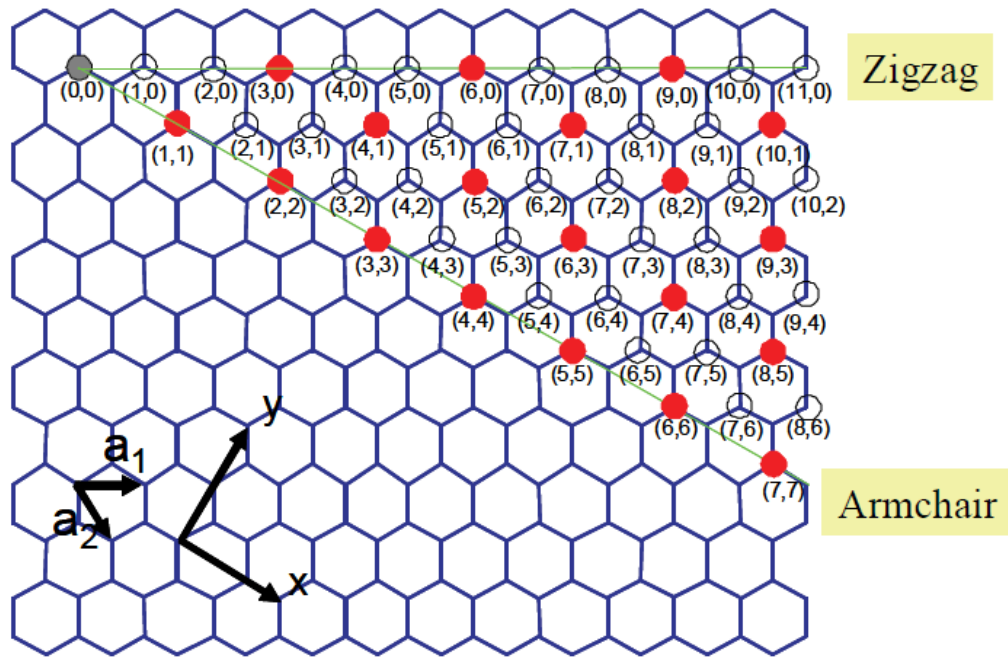


Fig. 1.3 Metallic dependence on chirality. Red circles denote metallic and blank circles denote semiconductor.

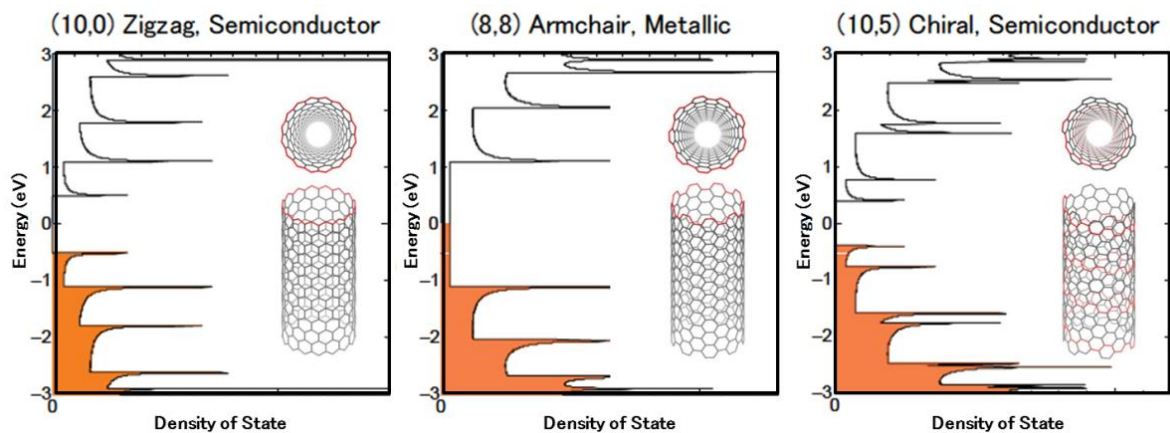


Fig. 1.4 Electronic density of states and geometric structure of SWCNTs.

1.3 単層カーボンナノチューブの生成方法

カーボンナノチューブの研究の拡大に伴い、近年様々な生成方法が報告されているが、その中でも、単層カーボンナノチューブの生成方法には、主に3つの方法がある。アーク放電法、レーザーオープン法、触媒化学気相蒸着（Catalytic Chemical Vapor Deposition; CCVD）法である。いずれの方法も多層カーボンナノチューブを生成することが可能であるが、多層カーボンナノチューブが炭素のみの蒸発・凝縮によって得られるのに対し、単層カーボンナノチューブは触媒となる金属が必要不可欠である。ここでは、単層カーボンナノチューブの生成方法について述べる。

1.3.1 アーク放電法

アーク放電（Arc discharge）法は、フラーレンの生成法としても知られている[4]。Fig. 1.5 にアーク放電法で用いられる装置の一例を示す。アーク放電法では、容器内を10～100Torr程度のHe, Arなどの希ガスで満たし、グラファイト電極を1～2mm程度の間隔を保ちながらアーク放電を行う。直流電流で放電を行った場合、陽極のグラファイトのみが蒸発し、交流電流を用いた場合は陽極、陰極ともにグラファイトが蒸発する。直流を用いた方が生成量が多いことから、通常は直流が用いられる。

フラーレンやMWCNTsを生成するには純グラファイト電極が用いられるが、SWCNTsを生成するには、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）などの金属触媒の微粒子を物質質量比で数%含有するグラファイト電極を用いる。

昇華したグラファイトの約半分は気相中で凝結し、チャンバーの内壁に付着して煤となり、残りは陰極先端に固い堆積物を形成する。フラーレンやCNTsはチャンバー内壁の煤や陰極に形成された堆積物の中に存在する。特に、SWCNTsは、チャンバー内壁の煤に含まれ、MWCNTsは陰極先端の堆積物の中心部に含まれる。

アーク放電によるSWCNTsの生成は、欠陥が少なく、高品質なカーボンナノチューブが得られるという利点があるが、まとまった量を得るのは難しいという欠点がある。

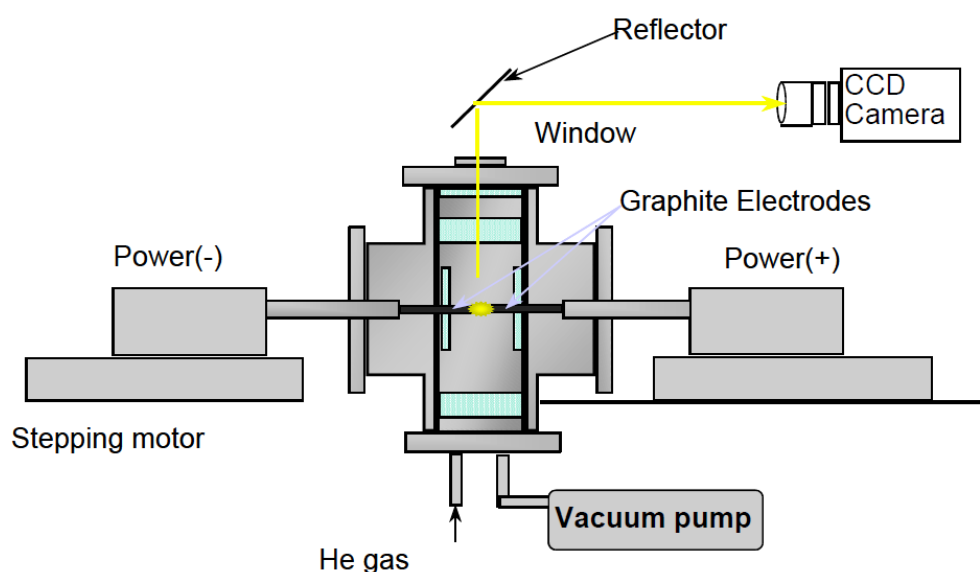


Fig. 1.5 Arc discharge method

1.3.2 レーザーオーブン法

1996 年、Smally らはレーザー蒸発によりグラファイトを昇華させ、SWCNTs を効率よく合成する方法を考案した[5]。レーザーオーブン法に用いられる装置の一例を Fig. 1.6 に示す。この方法では、約 1000~1200℃に加熱した Ar ガスの流れの中で金属触媒を混合したグラファイトを可視パルスレーザー光（通常は Nb: YAG レーザーの 3 倍波 532nm）によって昇華する。Ar ガスは電気炉の中に置かれた石英管にゆっくりと流し、金属触媒を混合したグラファイト・ターゲットをこの石英管の中央に置く。Ar ガスの上流からグラファイト・ターゲットにレーザー光を照射し蒸発させると、石英管の出口付近に置かれた冷却トラップの表面にクモの巣状の煤が付着する。この煤に SWCNTs が含まれている。

一般に、レーザーオーブン法はアーク放電法に比べて収率が高く、50%を超える収率を容易に得ることができる。また、レーザーオーブン法により生成される SWCNTs の直径分布が狭いことや、Ar ガスの流速、電気炉の温度、触媒金属の種類などの条件を変えて実験が行えるなどの特徴があり、少量の高品質な SWCNTs を得るため、または SWCNTs の生成メカニズムを解明するために有用な方法である。しかし、レーザーオーブン法はレーザーを使用するため、装置のスケールアップは非常に困難である。

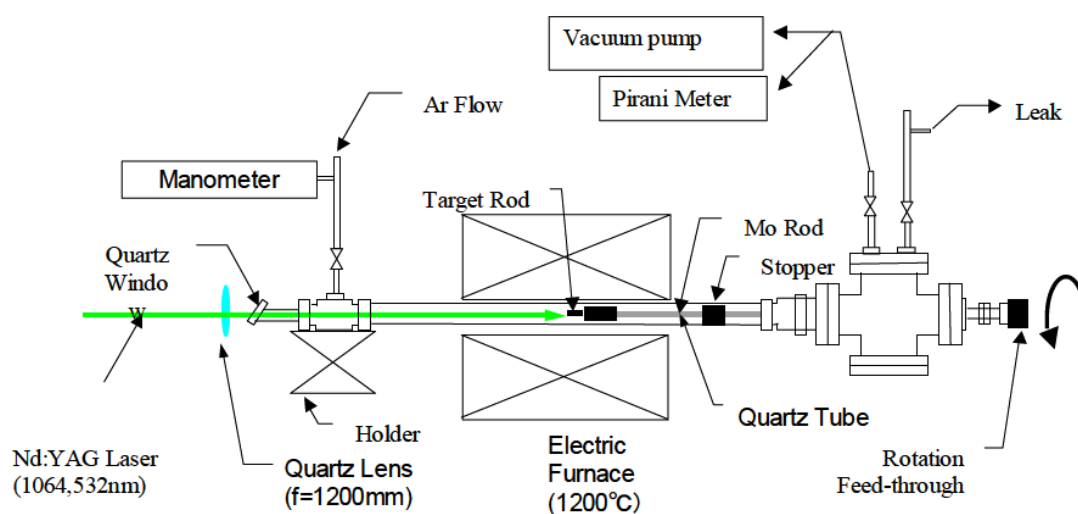


Fig. 1.6 Laser oven method

1.3.3 触媒化学気相蒸着法 (CCVD method)

触媒化学気相蒸着 (Catalytic Chemical Vapor Deposition; CCVD) 法は、一般に炭素源となる炭化水素を触媒金属存在下で 700~1000℃程度の反応炉内で熱分解し、熱分解された炭素源と触媒金属を反応させる方法で、カーボンファイバーの合成法として日本では 1970 年代から研究されてきた。1990 年代後半にはこの方法を使って MWCNTs の合成が行われ、1998 年に SWCNTs の合成が可能になると、高純度で、装置のスケールアップが比較的容易なことから大量合成が可能で、生産コストも安価と言う理由から、上記 2 つの合成法に代わり、CCVD 法が主流となってきた[6-12]。CCVD 法の実験装置の一例を Fig. 1.7 に示す。

CCVD 法による SWCNTs の合成において、炭素源には、メタン (プラズマエンハンスド CCVD 法)、アセチレンやエチレン (熱 CCVD 法) などの炭化水素ガス、エタノールなどのアルコール類 (アルコール CCVD 法)、一酸化炭素 (HiPCO 法) などが挙げられる。触媒金属としては鉄、コバルト、ニッケルなどが主に使われる。

また、CCVD 法は、炭素源と触媒金属をどう反応させるかによって大きく 2 つに分けられる。1 つ目は、炭素源を気相中に浮遊させた触媒金属と反応させる方法 (気相 CCVD 法) である。気相 CCVD 法は、炭素源と触媒金属を連続的に長時間投入することができるため、SWCNTs の大量合成法として優れているが、生成物への触媒金属およびアモルファスカーボンの混入が避けられず、純度の低いものが多い。しかし、炭素源と触媒金属との反応効率を上げていくことで、高純度大量合成の可能性が非常に高い方法と言える。気相 CCVD 法の 1 つに HiPCO 法と呼ばれる方法がある[7]。この合成方法は、一酸化炭素を高温高压中で鉄触媒に作用させることで、SWCNTs を生成させる方法で、現在、大量合成され広く販売されている。この方法を用いて SWCNTs を合成すると、アモルファスカーบอนはほとんど生成されないが、触媒金属である鉄微粒子が生成物中に多く含まれてしまうため、それを精製によって除去する必要があり、デバイスへの応用には向いていない。

2 つ目は触媒を基板などに固定し、炭素源と反応させる方法 (触媒担持 CVD 法) である。一般には、何らかの担体 (ゼオライト、MgO、アルミナなど) 上に、触媒金属を微粒子状態で担持する方法が用いられている。触媒担持 CVD 法は、基板を用いるため、後述する垂直配向単層カーボンナノチューブ集合体 (SWCNT-forest) を生成することができ、触媒金属微粒子の大きさと位置制御により、SWCNT 直径や生成位置を制御できるといったメリットがあり、SWCNTs を用いたデバイスを設計するうえで欠かすことはできない。また、金属触媒微粒子の大きさを大きくすることにより、二層カーボンナノチューブ (Double Walled Carbon Nanotubes; DWCNTs) や三層カーボンナノチューブ (Triple Walled Carbon Nanotubes; TWCNTs) を選択的に生成することも可能である。さらに、触媒金属微粒子は基板上に固定されているため、SWCNTs のみを回収することができ、触媒金属を除去する精製工程が必要ないことも大きな利点の 1 つである。

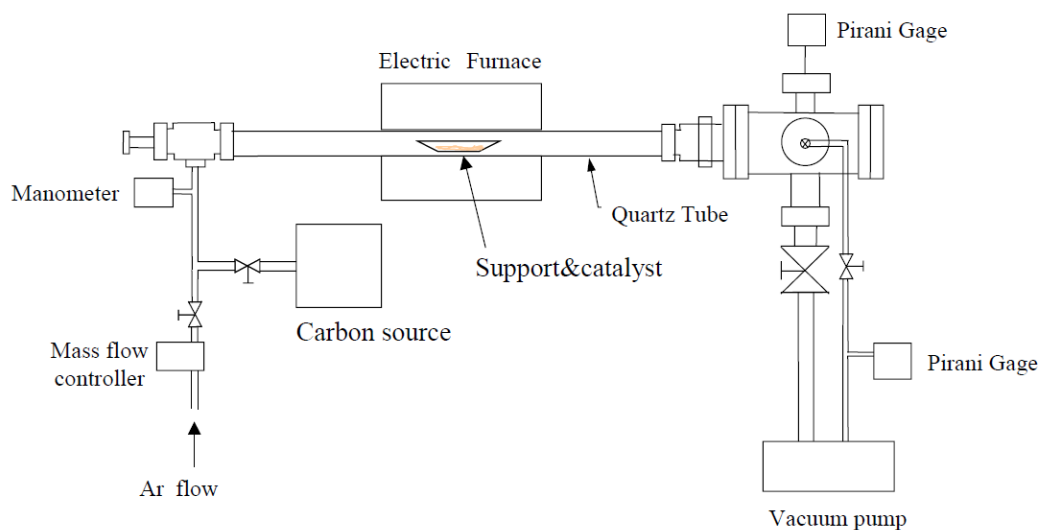


Fig. 1.7 Catalytic Chemical Vapor Deposition method

1.4 金属触媒からの単層カーボンナノチューブ（SWCNTs）生成メカニズム

単層カーボンナノチューブ（single-walled carbon nanotubes; SWCNTs）の生成メカニズムについては、その発見以来、多くの議論がなされてきた[1]が、SWCNTs の生成に不可欠な触媒金属の役割や、炭素源から CNTs への変換機構については、いまだ不明な部分が多い。SWCNTs の生成モデルに関しては、初期の段階では、『スクーターモデル』[5]など、触媒金属が原子レベルで六員環ネットワークを組み立てていくモデルが多かったが、最近では高温の炭素と金属の混合熔融物から温度が下がる過程で析出（または拡散）した炭素がナノチューブに成長するという見方が主流で、実験[12-15]、理論[15-20]両面から数多くのモデルが提案されている。

多層カーボンナノチューブ（multi-walled carbon nanotubes; MWCNTs）や、気相成長炭素繊維（Vapor-grown carbon fiber; VGCF）[21]などの生成過程においては、溶解した金属炭素混合物から炭素が一次元的に析出する理由については、Wagner らが SiAu 液相から Si ウィスカーが析出する過程として提案した Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長[22]で説明されることが多い。VLS 成長では、2次元系の液相がその成分物質の低い方の融点よりも低い温度まで維持される共融合金において、一方の成分が過飽和になることによって成分比が変わり、いずれかの液相曲線をまたぐことによって一方の成分が析出する[23]。SWCNTs の生成過程に関しても、炭素と触媒金属との相図を用いて VLS 成長で説明されることもあるが、なぜ析出した炭素が一枚の円筒形を形成するかについては、VLS 成長では説明できない。また、マクロな系に関するモデルが、そのまま原子レベルでの現象に適応できるかということに関してはあまり議論されておらず、ミクロな立場からの理論的アプローチが強く求められている。

1.5 垂直配向単層カーボンナノチューブ集合体 (SWCNT-forest)

垂直配向単層カーボンナノチューブ (Vertically-Aligned-Single-Walled Carbon Nanotubes; VA-SWCNTs) は、SWCNTs が束になり垂直に立ち並び林状になった集合体であり、通称：SWCNT-forest と呼ばれる。

Maruyama らは、炭素源にエタノールを用いた触媒担持基板からの CCVD 法（その後アルコール CVD 法, ACCVD 法と呼ばれる）において、世界で初めて、基板に対して垂直方向に配向した高さ $4\mu\text{m}$ の単層カーボンナノチューブ集合体 (SWCNT-forest) の生成を報告した[12]。Fig. 1.8a に SWCNT-forest の SEM 像を示した。絡まりあいながら垂直方向に成長している様子が観察される。成長した SWCNT 同士がお互いに接触し、支えあうことで、基板の垂直方向に成長を続け、一様な高さの SWCNT-forest が成長すると考えられる。SWCNT-forest を得るには、基板上に高密度に担持した触媒金属微粒子と、ある程度以上の長い SWCNTs 成長が必要不可欠と考えられる。アルコール CVD 法においては、SWCNTs 合成時に同時に生成されてしまうアモルファスカーボンや SWCNTs 欠陥部が、アルコールの OH 基に由来して発生するラジカルによってエッチング（酸化）され、除去されるため、効率の良い SWCNTs の成長が可能であったと考えられている[12]。後述するように、アルコール CVD 法による SWCNT-forest の発見後に、間髪を入れずに発表された Water-assisted-CCVD-method（通称；スーパーグロース法）[24]においても、アモルファスカーボンを除去する酸化剤として添加する水分子の量を正確に制御することで、長尺な SWCNT-forest の成長を可能にしている。これらの方法によって合成された SWCNT-forest は、一般に、その直径が数 nm と比較的太く、直径分布も広い[25]。Fig. 1.8b の写真の一本一本の線は、断面を上部から撮影した TEM 写真である。これからわかるように数本の SWCNTs で構成されたバンドルでできている[26]。また、基板に担持する触媒金属微粒子の位置や密度を制御することにより、所望の形状の SWCNT 構造体を生成することも可能である。さらに、触媒金属微粒子は基板上に固定されているため、SWCNTs のみを回収することができ、触媒金属を除去する精製工程が必要ないことも大きな利点の 1 つである。このような特性から、SWCNT-forest は、電界効果トランジスタ、工学デバイス、分子センサー、熱デバイス等、種々の応用が期待されている。

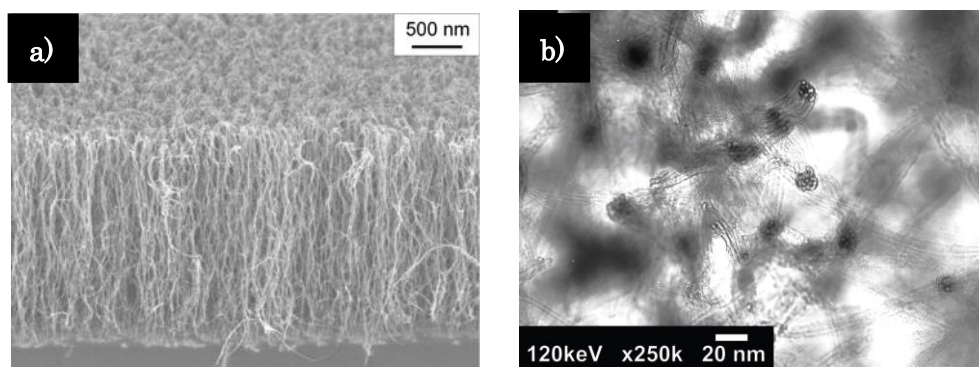


Fig. 1.8 a) SEM image of VASWCNTs, b) TEM image of VASWCNTs.

1.6 スーパーグロース法

Water-assisted-CCVD-method (通称；スーパーグロース法) は、従来法の 1000 倍以上の成長効率を持つ画期的な SWCNTs 合成技術として、2004 年に Hata らによって発表された[24]。わずか 10 分の成長時間で、2.5mm の高さの垂直配向単層カーボンナノチューブ集合体(SWCNT-forest)を生成可能であり、それまでの世界記録 ($4\mu\text{m}$) を大きく (500 倍) 上回った (Fig. 9) [24]。スーパーグロース法により生成した SWCNTs は、他の合成法により得られた SWCNTs と比較して、以下のような特性を有する。・長尺 (数 $100\mu\text{m}$ ～数 mm / 従来品 ; 数 μm 以下)、・高比表面積 (未開口 800～2500 m^2/g / 従来品 800 m^2/g 以下)、・直径大 (平均 3 nm / 従来品 ; 1～1.5nm)、・高炭素純度 (99%以上 / 従来品 ; 95%以下) ・触媒不純物なし。このように特異な特性から、導電性ゴム、高熱伝導性ゴム、導電性樹脂、Al-熱伝導複合材料、Cu-複合材料、電解放出ディスプレイ、高電圧マイクロキャパシタなど、様々な応用に期待がもたれ、盛んに研究開発がなされている[27-29]。

このように、配向性の極めて高い、高純度で長尺な SWCNT-forest を効率よく生成可能なことから、スーパーグロース法は、高品質な SWCNTs の量産に適した合成法として注目されている。

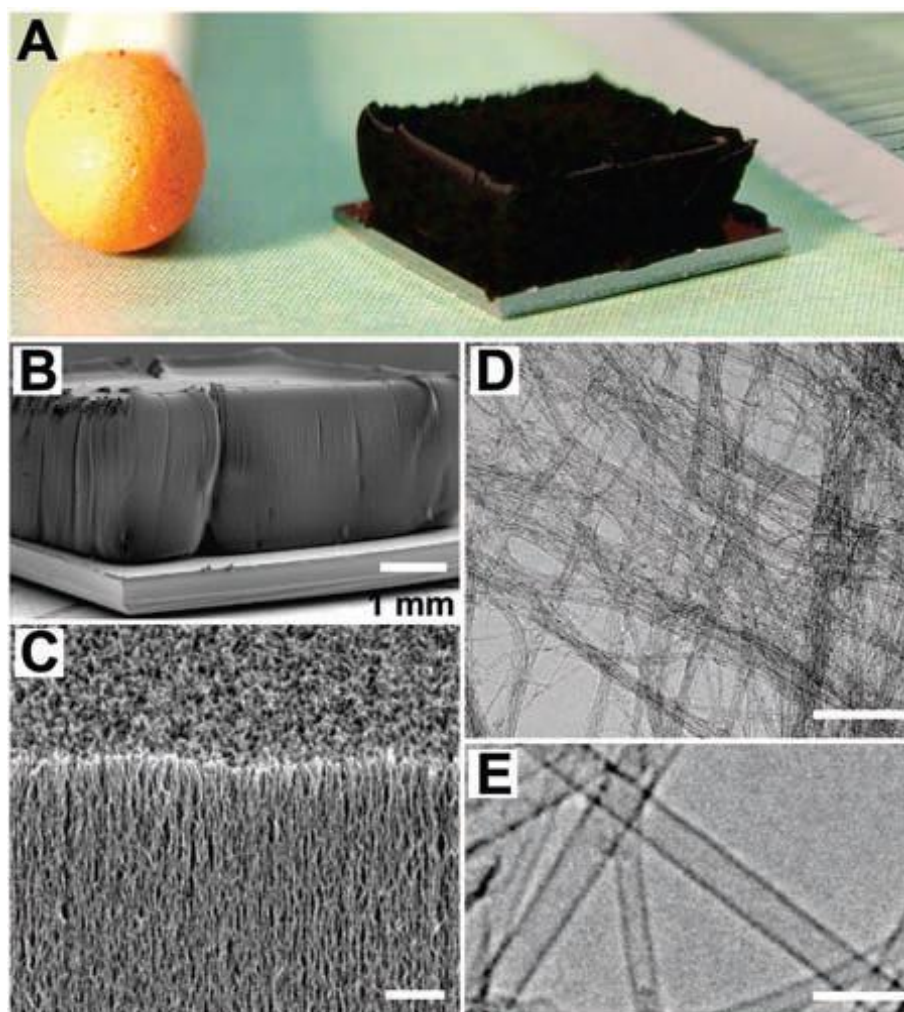


Fig. 1. SWNT forest grown with water-assisted CVD. (A) Picture of a 2.5-mm-tall SWNT forest on a 7-mm by 7-mm silicon wafer. A matchstick on the left and ruler with millimeter markings on the right is for size reference. (B) Scanning electron microscopy (SEM) image of the same SWNT forest. Scale bar, 1 mm. (C) SEM image of the SWNT forest ledge. Scale bar, 1 mm. (D) Low-resolution TEM image of the nanotubes. Scale bar, 100 nm. (E) High-resolution TEM image of the SWNTs. Scale bar, 5 nm. [24]

Water-assisted-CCVD-method (通称；スーパージグロース法) は、上述した触媒担持基板を用いた熱 CCVD 法の一つであり、CNTs が成長する工程において、炭素源とともに極低濃度の水 (成長エンハンサー) を添加するのが特徴の成長法である。実験装置概略図を Fig. 1.13 に示す。一般に、CNTs の成長過程において、触媒がアモルファスカーボンのような炭素不純物で覆われたとき、触媒の活性が失われ、CNTs の成長が止まる。スーパージグロース法では、数 100ppm レベルに正確に制御され添加された水 (成長エンハンサー) が、炭素不純物を酸化して除去することで、触媒の活性を維持し、成長効率を著しく向上させると考えられている。Yamada らは、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を用いて水分子の影響を調査し、添加した水分子が触媒の浄化・再活性化に寄与することを実証した[30]。同様に、触媒金属微粒子の Ostwald ripening に水分子が及ぼす影響について考察した論文も発表している[31]。さらに、Futaba らは、このメカニズムに基づき、炭素源がエチレンまたはアセチレンの場合、水以外にも様々な酸素を含むガス及び液体 (アルコール類 (エタノール)、エーテル (テトラヒドロフラン)、エステル類 (メチルベンゾアート)、アルデヒド (ベンゾアルデヒド)、ケトン類 (アセトン)、天然の炭素酸化物 (CO₂)) が、垂直配向カーボンナノチューブ集合体 (CNT-forest) 合成の成長エンハンサーとして作用することを提唱した [32]。同時に、このメカニズムにより、高効率 CNT 成長 (すなわち CNT-forest の成長) のために、用いることのできる炭素源濃度を大幅に増大可能なことが示され[32]、このようなメカニズムによって高収率成長が可能になったことが明らかになった。しかしながら、これまでのところ、炭素源の選択はアセチレンまたはエチレンに限られており、他の炭素源が CNT の高効率成長に用いることが可能かどうかはまだ知られていない。

また、スーパージグロース法では、これまでのところ、様々な形態の Fe 化合物が触媒として使用可能なこと[33]や、触媒金属ナノ粒子のサイズや密度を制御することにより CNT 直径や密度および層数の制御が可能なこと[34]、さらに高価な Si 基板の代替えとして安価な Fe- Ni-(Cr)合金が使用可能なこと[35]がわかっており、これらの一般化がなされたことにより、スーパージグロース法による連続合成・量産技術の開発が進み、現在、パイロット生産プラントにまで発展した。しかしながら、これまで、この連続合成・量産技術における原料ガスには、炭素源にエチレン、成長エンハンサーに水を用いた合成に限られていた。この連続合成システムに適合する原料ガスを探索することは、今後のスーパージグロース単層カーボンナノチューブ合成技術開発において、更なる高効率化、高品質化、低コスト化を実現し、本格的な商業規模の大量生産を実現するために重要な課題の一つと言える。

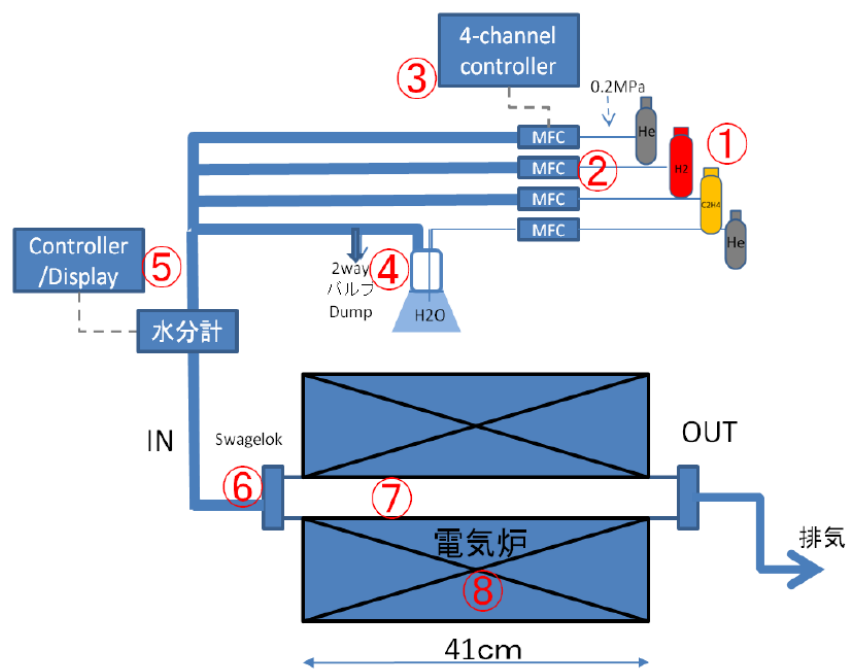


Fig. 1.13 Super Growth CCVD method

1.7 垂直配向単層カーボンナノチューブ集合体（SWCNT-forest）の評価方法

以上の方法で合成したサンプルは、これから述べるいくつかの方法で評価を行うことができる。走査型電子顕微鏡（SEM）により forest 高さ、透過型電子顕微鏡（TEM）により層数や直径分布、ラマン分光により純度や直径分布といった情報が得られる[36]。

1.7.1. 走査型電子顕微鏡（SEM）

SWCNT-forest を合成した基盤を、ホルダーに対しておよそ直角になるようにカーボンテープを用いてホルダーに取り付けることで垂直配向単層カーボンナノチューブ（VA-SWCNTs）の断面が撮像できる。本研究では、（株）日立ハイテクノロジーズ製 S-4800 ならびに、（株）キーエンス製 VE-9800 を用いた。forest 高さや配向の様相などが観察可能である。

1.7.2. 透過型電子顕微鏡（TEM）

合成した SWCNT をごく少量摘み取り、超音波によりエタノール中に分散させ、グリッド上に滴下し、（株）トプコン製 EM-002B により観察を行った。CNT 直径や、層数、不純物の有無などの観察が可能である。

1.7.3. ラマン分光

Fig. 1.14 は、合成した SWCNTs の典型的なラマン散乱であり、折り込み図は低波数領域を拡大

したものである。100～400 cm^{-1} 付近にあるピークは RBM (Radial Breathing Mode) と呼ばれ、CNT の直径の伸縮振動に対するピークであり、直径との間の最も簡単な関係式として次の関係式が知られている[37]。

$$\nu[\text{cm}^{-1}] = 248/d[\text{nm}]$$

また、1590 cm^{-1} 付近のピークは G-band と呼ばれ、炭素原子の面内振動に由来するもので、グラフェンなどでも見られる。SWCNTs においては、G-band はさらに 2 つのピークに分けられる。高波数側の 1590 cm^{-1} 付近のピークを G^+ -band、低波数側の 1560 cm^{-1} 周辺のピークを G^- -band と呼ぶ。

また、1350 cm^{-1} 付近のピークを D-band と呼び、グラファイト構造の欠陥に由来するものであり、アモルファスカーボンを含むサンプルや結晶性の悪い SWCNTs などで見られる。

これらの性質から、G-band および D-band の強度比を取り G/D 比として、合成した SWCNTs の結晶性を議論することができる。また、各ピーク位置は温度に依存することが知られており、各ピークは高温においては低波数側にシフトすることが知られている[38]。

本研究では、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製 NICOLET ALMEGA XR Dispersive Raman を用いて測定を行った。

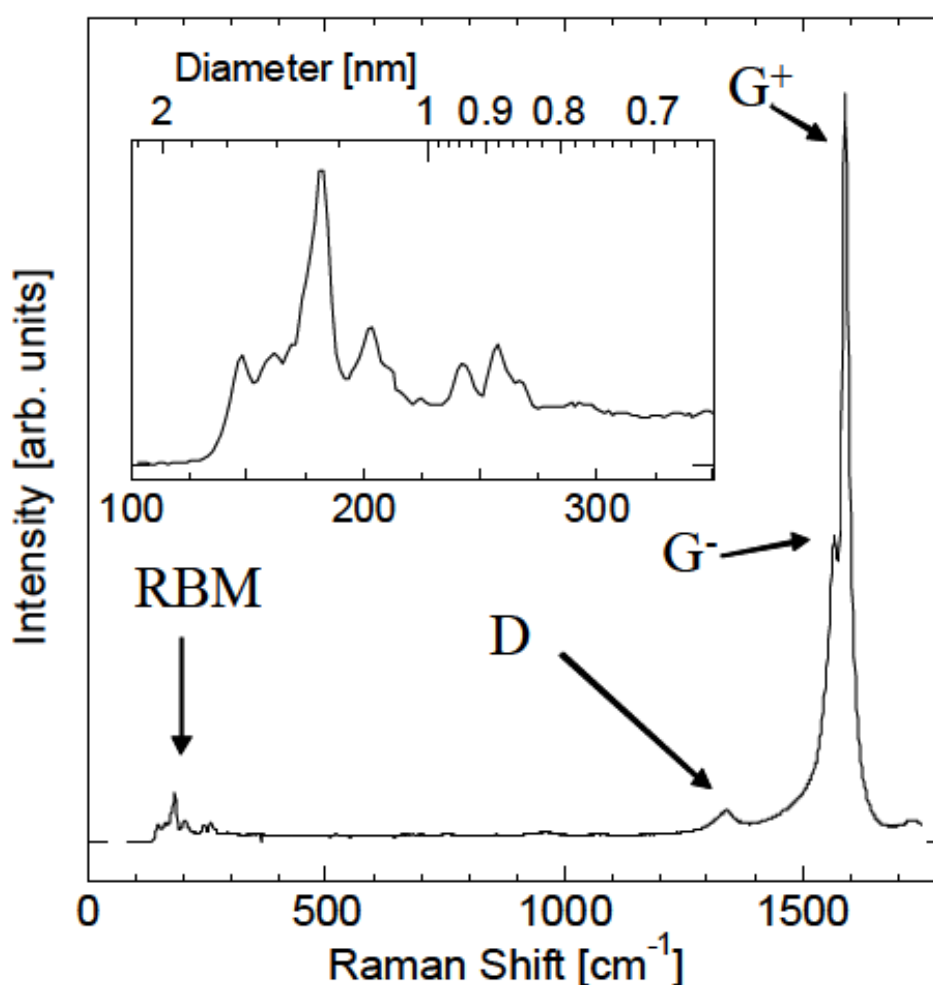


Fig. 1.14 A typical Raman spectrum of a SWCNT-forest

1.8 本研究の目的

上述したように、単層カーボンナノチューブ (SWCNTs) は、その電気的特性、熱的特性、機械的特性から、様々な分野への応用が期待され、多くの研究がなされている。しかしながら、その発見から 20 年が過ぎた今日でも実用化には至っていない現状がある。その最も大きな原因は、SWCNTs の低生産量、高コストにある。したがって、SWCNTs を産業的・経済的なニーズに対応させ、実用化するためには、製造コストを低減させることが急務であり、量産化技術を確立することが重要である。同時に、SWCNTs の応用分野を広げるため、また、これを用いたデバイス性能の向上を図るためにも、結晶性、長さ、直径、層数が制御された SWCNTs の大量合成技術が求められるのは必須である。

本研究は、従来法の 1000 倍の成長効率を持つスーパーグロース法による、様々な原料ガス（炭素源および成長エンハンサー）を用いた SWCNTs の合成から、SWCNTs の成長機構および成長キネティクスを解明することを目的とし、結晶性、長さ、直径、層数が制御された、高品質な SWCNTs をより高収率で得るための合成技術の開発を目指すものである。

参考文献

- [1] 齊藤理一郎、篠原久則、『カーボンナノチューブの基礎と応用』、培風館、(2004)
- [2] 遠藤守信、飯島澄男、『ナノカーボンハンドブック』、エヌ・ティー・エス、(2007)
- [3] Jorio, A., *et al.*, “Carbon nanotubes, advanced topics in the synthesis, structure, properties and application”, Springer-Verlag, Berlin, (2008)
- [4] Journet, C., *et al.*, “Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique”, *Nature*, **388**, 756-758 (1997).
- [5] Thess, A., *et al.*, “Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes”, *Science*, **273**, 483-487 (1996).
- [6] Nikolaev, P., *et al.*, “Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide”, *Chemical Physics Letters*, **313**, 91-97 (1999).
- [7] Dai, H., *et al.*, “Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide”, *Chemical Physics Letters*, **260**, 471 (1996).
- [8] Hafner, J. H., *et al.*, “Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles” *Chemical Physics Letters*, **296**, 195 (1998).
- [9] Cheng, H. M., *et al.*, “Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons” *Chemical Physics Letters*, **289**, 602 (1998).
- [10] Li, Y., *et al.*, “Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Discrete Catalytic Nanoparticles of Various Sizes” *Journal of Physical Chemistry. B*, **105**, 11424 (2001).
- [11] Colomer, J. F., *et al.*, “Characterization of single-wall carbon nanotubes produced by CCVD method”, *Chemical Physics Letters*, **345**, 11 (2001).
- [12] Murakami, Y., *et al.*, “Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy”, *Chemical. Physics. Letters*, **385**, 298-303 (2004).
- [13] Yudasaka, M., *et al.*, “Mechanism of the effect of NiCo, Ni and Co catalysts on the yield of single-wall carbon nanotubes formed by pulsed Nd : YAG laser ablation”, *Journal of Physical Chemistry. B*, **103**, 6224-6229 (1999).
- [14] Zhang, Y., *et al.*, “Imaging as-grown single-walled carbon nanotubes originated from isolated catalytic nanoparticles”, *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, **74**, 325-328 (2002).
- [15] Gavillet, J., *et al.*, “Nucleation and growth of single-walled nanotubes: The role of metallic catalysts”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **4**, 346-359 (2004).
- [16] Gavillet, J., *et al.*, “Root-growth mechanism for single-wall carbon nanotubes”, *Physical Review Letters*, **87**, 275504-1-275504-4 (2001).
- [17] 澁田靖、丸山茂夫、『機論』, **68-675**, **B**(2002), 3087-3092.
- [18] Shibuta, Y., *et al.*, “Molecular dynamics simulation of generation process of SWNTs”, *Physica B*, **323**, 187-189 (2002).

- [19] Shibuta, Y., *et al.*, “Molecular dynamics simulation of formation process of single-walled carbon nanotubes by CCVD method”, *Chemical Physics Letters*, **382**, 381-386 (2003).
- [20] Ding, F., *et al.*, “The role of the catalytic particle temperature gradient for SWNT growth from small particles”, *Chemical Physics Letters*, **393**, 309-313 (2004).
- [21] Endo, M., *et al.*, “Pyrolytic Carbon Nanotubes from Vapor-grown Carbon-fibers”, *Carbon*, **33**, 873-881 (1995).
- [22] Wagner, R. S., *et al.*, “Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth (New Method Growth Catalysis from Impurity Whisker Epitaxial + Large Crystals SIE)”, *Applied Physics Letters*, **4**, 89-90 (1964)
- [23] 宇野良清、他、名共訳、『キッテル固体物理入門・下・第七版』、丸善、338-343 (1998)
- [24] Hata, K., *et al.*, “Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Science*, **306**, 1362-1365 (2004).
- [25] Sugime, H., *et al.*, “Millimeter-tall single-walled carbon nanotube forests growth from ethanol”, *CARBON*, **48**, 2203-2211 (2010).
- [26] Einarsson, E., *et al.*, “Revealing the small-bundle internal structure of vertically aligned single-walled carbon nanotube films”, *J. Phys. Chem. C*, **111**(48), pp. 17861-17864 (2007).
- [27] Ata, S., *et al.*, “Mechanically durable and highly conductive elastomeric composites from long single-walled carbon nanotubes mimicking the chain structure of polymers”, *Nano Letters*, **12**, 2710-2716 (2012).
- [28] Subramaniam, C., *et al.*, “One hundred fold increase in current carrying capacity in a carbon nanotube-copper composite”, *Nature Communications*, **4**, 2202 (2013)
- [29] Kimura, H., *et al.*, “Field emission from laterally aligned carbon nanotube flower arrays for low turn-on field emission”, *APL Materials*, **1** (3), 032101- 1-5 (2013)
- [30] Yamada, T., *et al.*, “Revealing the Secret of Water-Assisted Carbon Nanotube Synthesis by Microscopic Observation of the Interaction of Water on the Catalysts”, *Nano Lett.*, **8**, 4288-4292 (2008).
- [31] Amama, P. B., *et al.*, “Role of Water in Super Growth of Single-Walled Carbon Nanotube Carpets”, *Nano Lett.*, **9**, 44-49 (2009).
- [32] Futaba, D. N., *et al.*, “General rules governing the highly efficient growth of carbon nanotubes”, *Adv. Mater.* **21**, 4811-4815 (2009).
- [33] Sakurai, S., *et al.*, “Role of Subsurface Diffusion and Ostwald Ripening in Catalyst Formation for Single-Walled Carbon Nanotube Forest Growth”, *JACS*, **134**, 2148-2153 (2012)
- [34] Yamada, T., *et al.*, “Size-selective growth of double-walled carbon nanotube forests from engineered iron catalysts”, *Nature Nanotechnology*, **1**, 131-136 (2006)
- [35] Hiraoka, T., *et al.*, “Synthesis of single- and double-walled carbon nanotube forests on conducting metal foils”, *JACS*, **128**, 13338-13339 (2006)
- [36] Dresselhaus, M. S. and Eklund, P. C., “Phonons in carbon nanotubes”, *Adv. Phys.*, **49**, pp.

705-814 (2006).

[37] Jorio, A., *et al.*, “Structural (n,m) determination of isolated SWCNTs by Resonant Raman Scattering”, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, pp. 1118-1121 (2001).

[38] Chiashi, S., *et al.*, “Temperature dependence of Raman scattering from single-walled carbon nanotubes: Undefined radial breathing mode peaks at high temperatures”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, pp. 2010-2015 (2008).

第 2 章

第2章 スーパーグロース法における原料ガスの一般化

2.1 諸言

上述したように、カーボンナノチューブ (CNTs) の産業応用は、主として、合成により制限されてきた。そしてその結果、成長制御 (例えば成長効率[1-8]、結晶性[9-13]、カイラリティ[14,15]) の改善のために、構造制御や基本的な成長メカニズムを含む数多くの研究が過去 20 年余り行われている。例としては、成長効率を上げる water-assisted chemical vapor deposition (CVD) method (通称: スーパーグロース法) [2]、結晶性を上げる floating catalyst CVD method [11]、そして、金属選択成長のための catalyst gas pretreatments [14, 15]などが挙げられる。

CVD プロセスによる CNTs の合成においては、しばしば炭化水素の形態 (例えばメタン[20,21]、アセチレン[20,29,30]、エチレン[2,20]、アントラセン[21]) で多数の炭素源が用いられた。さらにまた、各合成法 (すなわち熱 CVD、プラズマ-エンハンスド CVD、フローティング-カタリスト CVD) は、炭素源選択性[22-24]を示すようである。例えば、プラズマ-エンハンスド CVD 法においては、メタンまたはその他の低分子量炭素源が選択され[22]、フローティング-カタリスト CVD 法においては、高温下で、環状芳香族炭化水素 (例えばトルエン、キシレン、ベンゼンなど) がそれらの高い分解温度のため、最も一般的に用いられている[23,24]。熱 CVD 法においては、アセチレンとエチレンがそれらの高い反応性のため、一般的に用いられている。

炭素源の選択は、いくつかの成長システムにおいて、CNTs の収量に大きく影響することが報告された[1-8, 20, 21, 26,27]。例えば、複数の研究は、炭素源の選択による CNT 構造の明確な依存性を示し、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) または多層カーボンナノチューブ (MWCNT) 形成の明確な選択性を示した[20,21,26]。同様に、アルコールのように酸素を含んだ炭素源は、SWCNT-forest 形成のための触媒効率を劇的に増加させることが報告され[27]、さらに、CO を用いた最初の SWCNTs 大規模大量生産の報告がなされた[28]。

これまで、CNTs 合成のための数多くの炭素源が示されたが、ほぼ全ての触媒が長時間活性を保ち、速いレートで SWCNTs を成長するような高効率な CNTs 合成のための炭素源は多くはない。基板上に担持させた触媒からの SWCNTs 合成において、高効率成長は、高密度で触媒活性が高い、垂直配向集合体 "forest"を得ることができる。高効率とは、成長時間中触媒活性が保たれ、成長レートが比較的早いことを意味し、100 μm 以上 $\sim\text{mm}$ スケールの CNT-forest の合成が可能である。これまでのところ、垂直配向 CNT-forest の成長を報告した炭素源は、高い化学反応性を有するごくわずかな炭化水素 (すなわちアセチレン、エチレン) に限られた。アセチレンは、その高い反応性のため、SWCNTs の高効率成長のための最もポピュラーな原料ガスであり、“促進ガス/成長エンハンサー”を用いることなく SWCNTs の高効率成長を報告した唯一の炭素源である。実際、以前の報告では、アセチレンが他の炭化水素に比べて 1 桁高い効率を示したこと[29]、アセチレンは CNT 成長の主要な構成要素であること[30]、そして並外れて低い活性化エネルギーを有すること[31]が証明された。

一方、スーパーグロース法の研究において、酸素を含む促進ガス (成長エンハンサー) をごく微量添加することによって、高効率 CNT 成長 (すなわち CNT-forest の成長) のために、用いること

のできる炭素源濃度を大幅に増大可能なことが示された[32]。成長エンハンサー(水)を最初に使用した研究では、成長時間 10 分で高さ 2.5mm の垂直配向 CNT-forest を合成するための炭素源として、エチレンが用いられた[2]。スーパーグロース法の非常に効率的な SWCNTs の成長メカニズムは、極低濃度の成長エンハンサーが、触媒表面を覆う炭素不純物を除去し、触媒の活性を維持するという概念に基づく。このとき、炭素源と成長エンハンサーをそれぞれ独立にコントロールし、成長エンハンサー濃度を炭素源濃度の 1/1000 以下に調整することが重要である。以前、当研究室では、このメカニズムに基づき、炭素源がアセチレンとエチレンの場合、様々な炭素源（アルコール類（エタノール）、エーテル（テトラヒドロフラン）、エステル類（メチルベンゾアート）、アルデヒド（ベンゾアルデヒド）、ケトン類（アセトン）、天然の炭素酸化物（CO₂））が垂直配向カーボンナノチューブ集合体(CNT-forest)の成長エンハンサーとして用いることができることを提唱した[32]。しかしながら、炭素源の選択はアセチレンまたはエチレンに限られており、他の炭素源が CNT の高効率成長に用いることが可能かどうかはまだ知られていない。

本章では、成長エンハンサーとして水を用いた高効率 SWCNT-forest 成長における、炭化水素系の様々な炭素源の適応性について調査し、スーパーグロース法における原料ガスの一般性を検証する。

2.2 実験方法

2.2-1 SWCNTs の合成：

触媒には、高収率で SWCNT-forest を合成する条件として既に確立されている標準的なスパッタリング（Al₂O₃/Fe=40nm/1.5nm）で蒸着したものを使用した。全ての合成は、制御されて安定した環境で多数（～2000 回）の合成を可能にするために、交換室を備えた 1 インチ全自動 CVD システムを使用して実行された。SWCNT-forest は、標準的なスーパーグロース法プロセス（炭素源：エチレン（～25sccm）、成長エンハンサー：水（50～500ppm）、キャリアガス：He（総流量 500sccm））に従って実行された。全ての合成における触媒ナノ微粒子の形成は、同じ条件（He/H₂=1/9、750℃、6 分間）で行われ、その後の CNT 成長工程（10 分間）では、炭素源濃度、成長温度、水分量を調整（炭素源濃度を固定して、水分量（50～1000ppm）と成長温度（700～900℃）を調整）した。

2.2-2 液体炭素源の供給方法：

液体炭素源は、毛細管（内径：100 μm）をインポートポートに接続したシリンジポンプにより供給された。液体炭素源が成長環境の前に確実に蒸発させるために、成長環境に噴射する前のラインは予熱された。

2.2-3 炭素源濃度の計算：

ガスの場合：炭素供給量は、ガス流量を[sccm]から[mol/min.]への下に示すような直接換算により計算された。

$$Eth.Concentration[mol/min] = flowrate[sccm] \cdot \left(\frac{1L}{1000cm^3} \right) \cdot \left(\frac{P}{R \cdot T} \right) \cdot \left(\frac{2molcarbon}{1mol.ethylene} \right)$$

P: 圧力 (1atm)、R: 気体定数 (0.082L/atm.ml.K)、T: 温度 (300K)

液体の場合：炭素供給量は、以下の通り、液体注入量[μ l/min.]を[mol/min.]に換算することにより計算された。

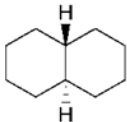
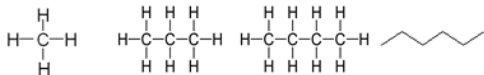
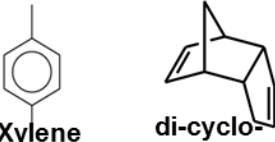
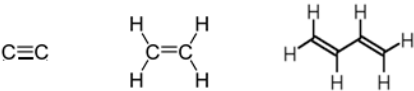
Carbon concentration (mol/min.) = Liquid source input rate (μ l/min) · (1mL/1000uL) · liquid density (g/ml) · (1/ Molar mass (g/mol)) · number of carbon atoms per molecule

2.2-4 ラマン分光による解析：

ラマン分光による解析は、532nm の励起波長と 0.3mm のサンプリング直径で、Thermo-Electron Raman Spectrometer を用いて実行された。

2.3 結果と考察

Table 2.1 Four categories of the investigated carbon feedstocks.

	Ring	Chain
Saturated	trans-decahydronaphthalene (t-DN) : C₁₀H₁₈  t-DN	Methane: CH₄ Propane : C₃H₈ Butane : C₄H₁₀ n-Hexane : C₆H₁₄  Methane Propane Butane Hexane
Unsaturated	p-Xylene : C₈H₁₀ di-cyclo-pentadiene: C₁₀H₁₂  p-Xylene di-cyclo-pentadiene	Acetylene : C₂H₂ Ethylene : C₂H₄ 1,3-Butadiene : C₄H₆  Acetylene Ethylene Butadiene

炭素源の幅広い形態を含むように、我々は炭化水素を 4 つの一般的なグループに分類（鎖状-飽和、鎖状-不飽和、環状-飽和、環状-不飽和）し、各々のカテゴリーからいくつかを選択した（Table 2.1）。具体的には、鎖状-飽和（メタン、プロパン、ブタン、*n*-ヘキサン）、鎖状-不飽和（アセチレン、エチレン、1,3-ブタジエン）、環状-飽和（トランス-デカヒドロナフタレン（t-DN））、環状-不飽和（*para*-キシレン、*di*-シクロ-ペンタジエン）にわたる多様な炭化水素を用いた。以前の調査から、ヘテロ原子（特に酸素）を含む炭化水素が高収率に適さないことが示された[32]ため、これらは故意に除外された。

すべての合成は、交換室を備えた 1 インチ全自動 CVD システムを使用して実行された。炭素源ごとに、・炭素源流量(0~0.008mol/min.)、・合成温度(700℃~900℃)、・成長エンハンサー（水）添加量（0~1400ppm）を調整した。その他の条件（触媒調整条件（触媒のスパッタリング条件（Al₂O₃/Fe=40nm/1.5nm）、触媒微粒子形成条件（温度（750℃）、時間（6 分）、還元雰囲気（He/H₂=1/9））など）や、成長時間（10 分）、キャリアガス（He）により、総ガス流量 500ml/min. に調整）などは、全て同一条件（高収率で SWCNT-forest を成長させるために確立されているスーパーグロース法の標準条件）で行った。

炭化水素によって反応性に違いがあるため、炭素源濃度（流量）は、過度の炭化水素の分解から生じる煤とタールの形成を避ける範囲で調整された。過度の炭素源が供給されるとき、触媒がより速く失活することは以前の研究により明らかである[36,37]。

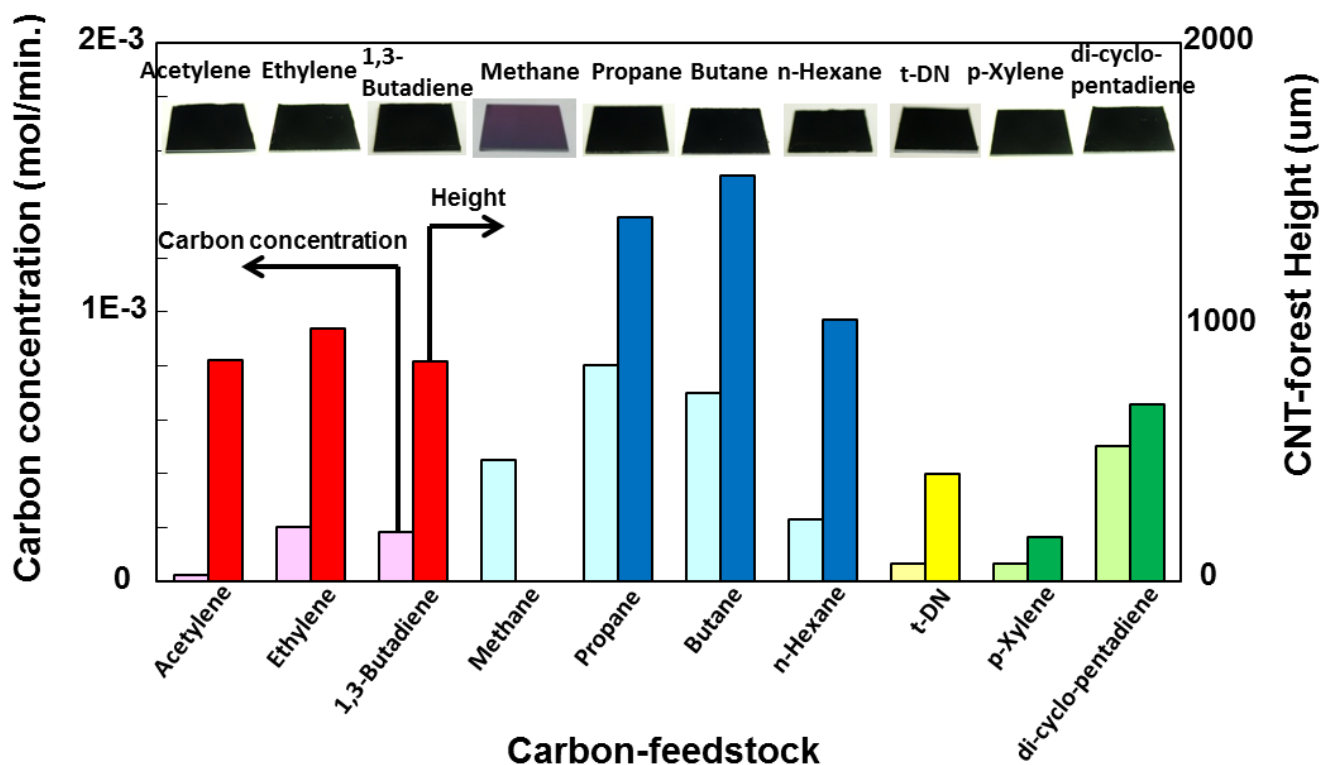


Fig. 2.1 Carbon nanotube synthesis with carbon feedstock concentration and CNT-forest from each of the ten feedstocks. (inset: Digital images of the individual CNT-forests.)

その結果、Fig. 2.1 に示すように、本実験に用いた 10 種類の炭素源のうち、メタンを除くすべての炭素源から、高さ $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上の CNT-forest が成長可能であることが明らかになった。アセチレンは、最も高い反応性（すなわち最も低い供給量で高収量）を示した。しかし、全ての種類の炭素源において、供給量を増やすことによりアセチレンと同等の収量まで増加させることができた。大きな分子の炭化水素（例えば 10 以上の炭素原子を含むジシクロペンタジエン）からさえ、CNT-forest の成長ができた点に注目したい。これらの結果は、成長エンハンサーを用いた場合、幅広い種類の炭化水素が、高効率成長の炭素源として使用可能であることを示す。また、これらの結果は、最近の研究で報告されたように、CNTs が触媒上で炭素対から形成されること、そして、アセチレンが CNTs 成長の主要な構成要素であるという説を裏付ける結果となった[30]。このメカニズムはまた、メタンがなぜこの成長システムにおいて高効率な成長に適さなかったかについて説明するかもしれない。一般に、これらの結果は、基本的に、少なくとも 2 つの炭素原子を含むいかなる炭素源でも高効率な SWCNT-forest 成長の炭素源に用いることができることを示した。

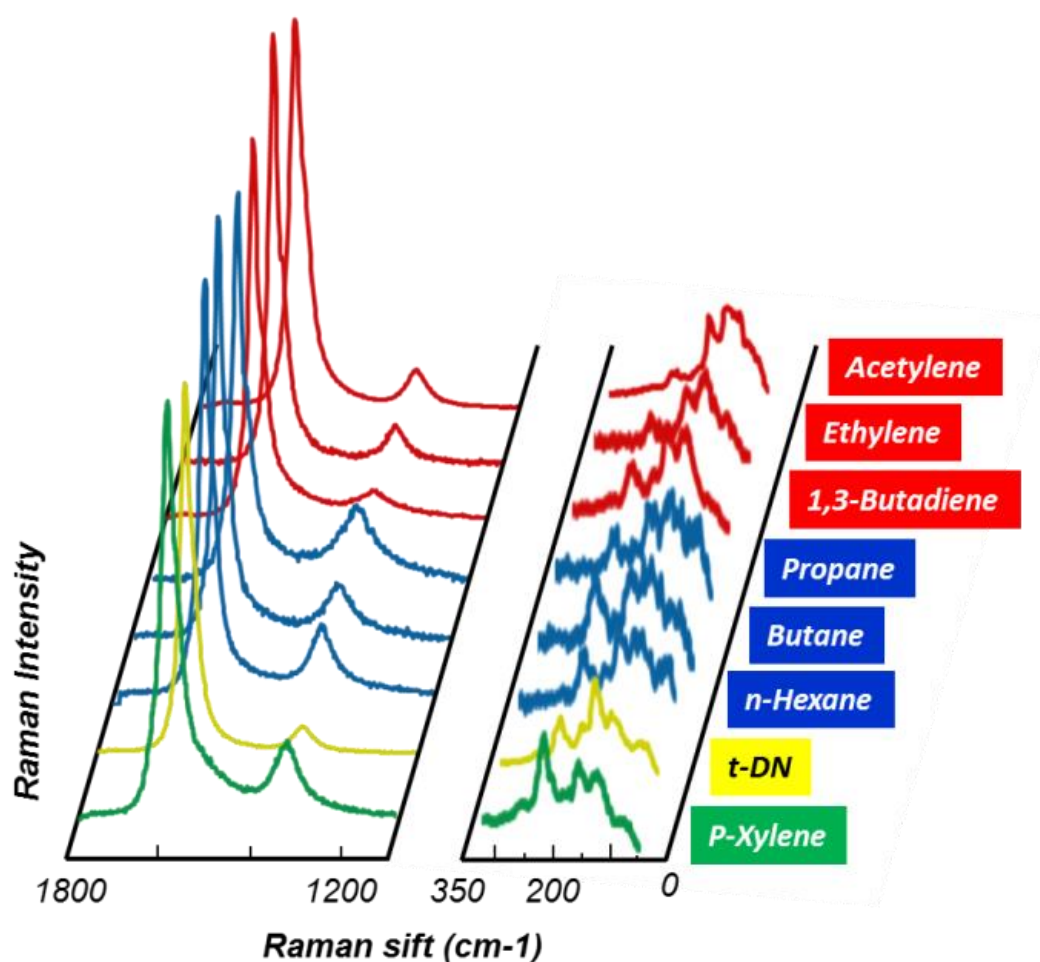


Fig. 2.2 Raman spectra of the SWCNTs grown from the various carbon feedstocks.

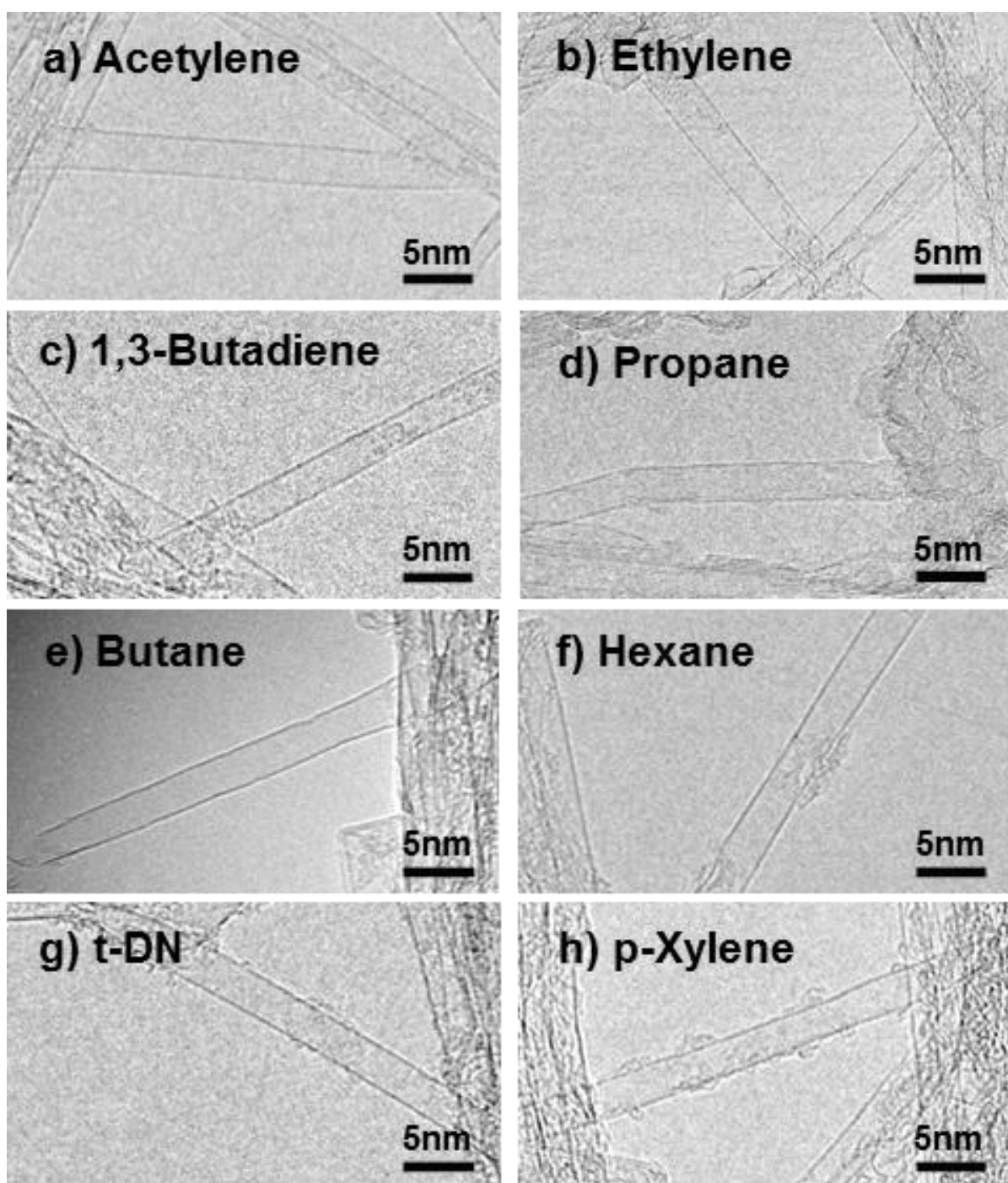


Fig. 2.3 Transmission electron microscopy images of the eight carbon sources.

興味深いことに、様々な炭素源から生成した全ての CNTs は、類似した構造を持つことが分かった。Fig. 2.2 には、各炭素源から生成した CNT-forest のラマンスペクトルを示す。炭素源の種類に関わらず、ラマンスペクトルは類似した形状を示すことが分かる。全ての炭素源で、ラマン分光のラジアルブリージングモード (RBM) が非常に類似したプロファイル (130, 165, 230 [cm⁻¹]) を示した。これは、成長した CNTs には、同程度の平均直径を持つ SWCNTs が含まれることを意味している。また、Fig.2.3 には、各炭素源から生成した CNTs の TEM 像を示す。TEM 観察の結果、全ての炭素源から成長した CNT-forest が、同程度の平均直径からなる SWCNTs であることが確認された。Fig.2.4 にはフーリエ変換赤外線分光 (FT-IR) の S11 吸収バンドを“Kataura-plot” [28] により求めた平均直径の値と、TEM 観察から得た CNT 直径と層数のヒストグラムを示す。その結果、炭素源の種類に関わらず、それぞれの CNT-forest の 80%以上が SWCNTs であること、CNT 平均直径は 2.5~3.1nm の狭い範囲内に入ることが明らかとなった。これに加えて、重量/体積から算出されるバルクの forest 密度は、0.028~0.046g/cm³ の狭い範囲内に入った (Table 2.2)。エチレンと水を用いるスーパーグロース標準テクニックによって成長した SWCNT-forest が、平均直径~3.0nm、密度~0.04g/cm³ であることに注目したい。これらの結果は、スーパーグロース法により、幅広い種類の炭素源を用いて SWCNTs を成長させることができたことを証明する。そして、炭素源に関係なく、SWCNTs の層数と直径と密度は、主に触媒条件により決定されることが示唆される。これらの結果は、適切に調整されるとき、84%と報告されたエチレンを用いた以前の報告 [38]と同等な値まで触媒活性が増加することを意味する。そしてこれは、基板上に担持したほとんど全ての触媒が、反応に寄与できることを意味する。これらの結果を Table 2.2 にまとめた。

以上の結果から、CNTs の層数、平均直径、密度は、合成条件と言うよりはむしろ、触媒の調整条件に依存することが示唆される。一方、CNT-forest-高さ (収量) や、ラマン G/D 比 (結晶性) は、炭素源ごとに異なっており、これらは炭素源や合成条件に依存することが示唆される。炭素源ごとに供給量が異なったことが収量や G/D 比に影響したと考えられたため、収量 (基板面積当たりの forest 重量=forest 密度×forest 高さで定義される) 対炭素源濃度 (単位時間当たりの炭素原子数で定義される) と、G/D 比対炭素源濃度をプロットし (Fig2.5-a, b)、検証した。Fig2.5-a より、炭素源の種類に関わらず、炭素源濃度を上げるほど収量が増加する傾向が見られた。しかし、炭素源ごとに反応性が異なることが明らかになった。特に、鎖状不飽和炭化水素 (アセチレン) の反応性は高く、低炭素源濃度で高収量を示した。一方、G/D 比に関しては、炭素源種に関わらず、炭素源濃度が低いほど高くなる傾向が明らかとなった (Fig2.5-b)。また、Fig5-a,b の結果から、収量と G/D 比の間には、相反する関係が見えてきた。そこで、G/D 比対収量をプロットした時、相反する関係を再び確認した (図 2.5-c)。一般に、この G/D 比と収量の相反する傾向は、以前の報告と一致している [13]。これらの結果から、より高い G/D 比で確固たる量の CNTs を成長するには、より少ない供給量を要する高反応性の炭素源が適していると結論付けることができる。

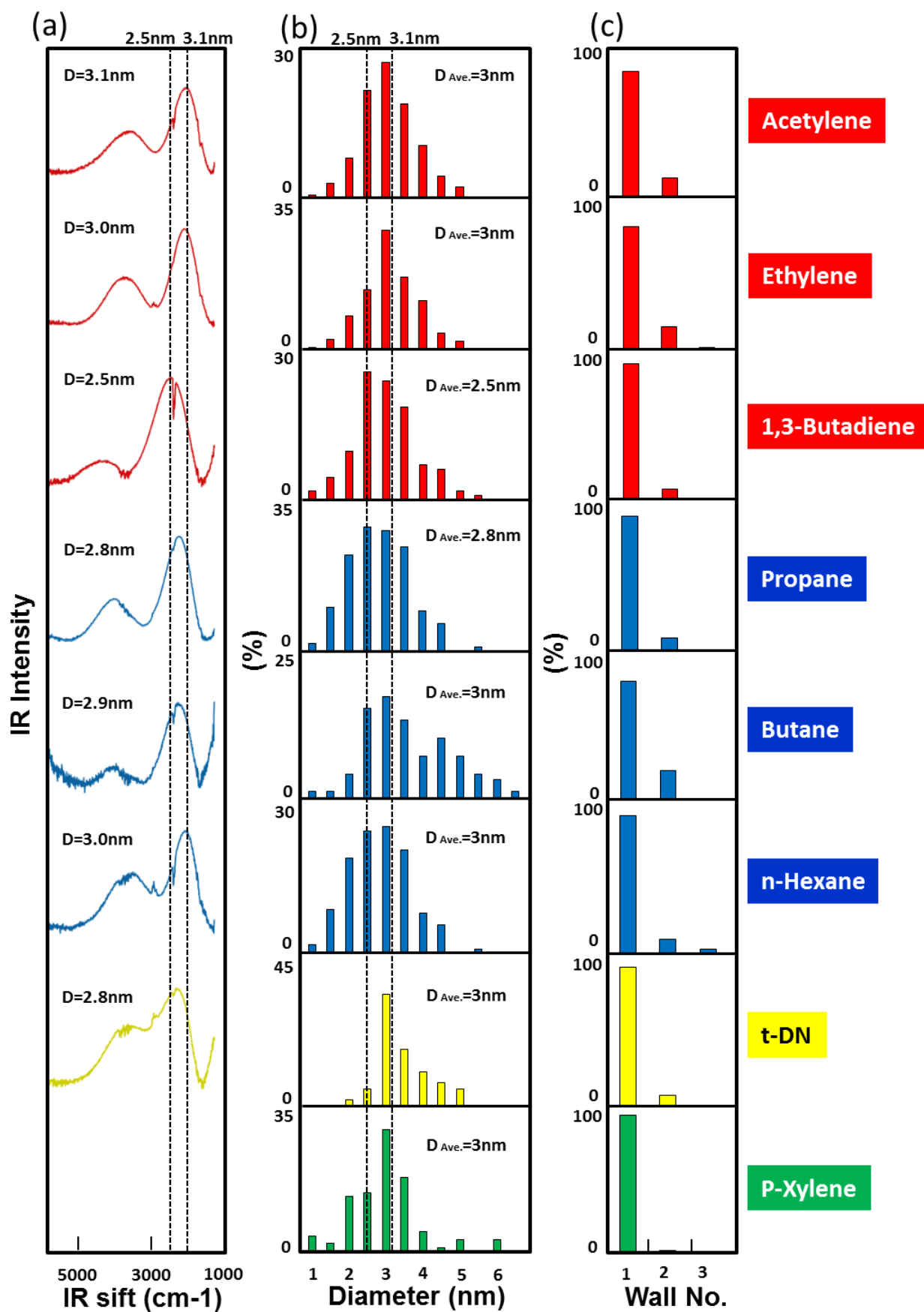











Fig. 2.4 (a) FT-IR spectra, (b) diameter histograms, and (c) wall number histograms from TEM images of the series of CNT-forests.

Table 2.2 Characterization comparison table for the investigated carbon feedstocks.

C-source		C	H/C	Yield (mg/cm ²)	Height (μ m)	G/D	Density (g/cm ³)	Diameter (nm)
Acetylene		2	1.0	3.23	823	10.8	0.039	3.1
Ethylene		2	2.0	3.09	938	12.4	0.033	3.0
1,3-Butadiene		4	1.5	3.29	817	15	0.040	2.5
Propane		3	2.7	4.67	1352	5.4	0.035	2.8
Butane		4	2.5	4.98	1508	7.8	0.033	2.9
n-Hexane		6	2.3	2.75	971	6.2	0.028	3.0
t-DN		10	1.8	1.36	400	15.2	0.034	2.8
p-Xylene		8	1.25	0.76	163	5.7	0.046	-
di-cyclo-pentadiene		10	1.2	2.03	655	14.0	0.031	-

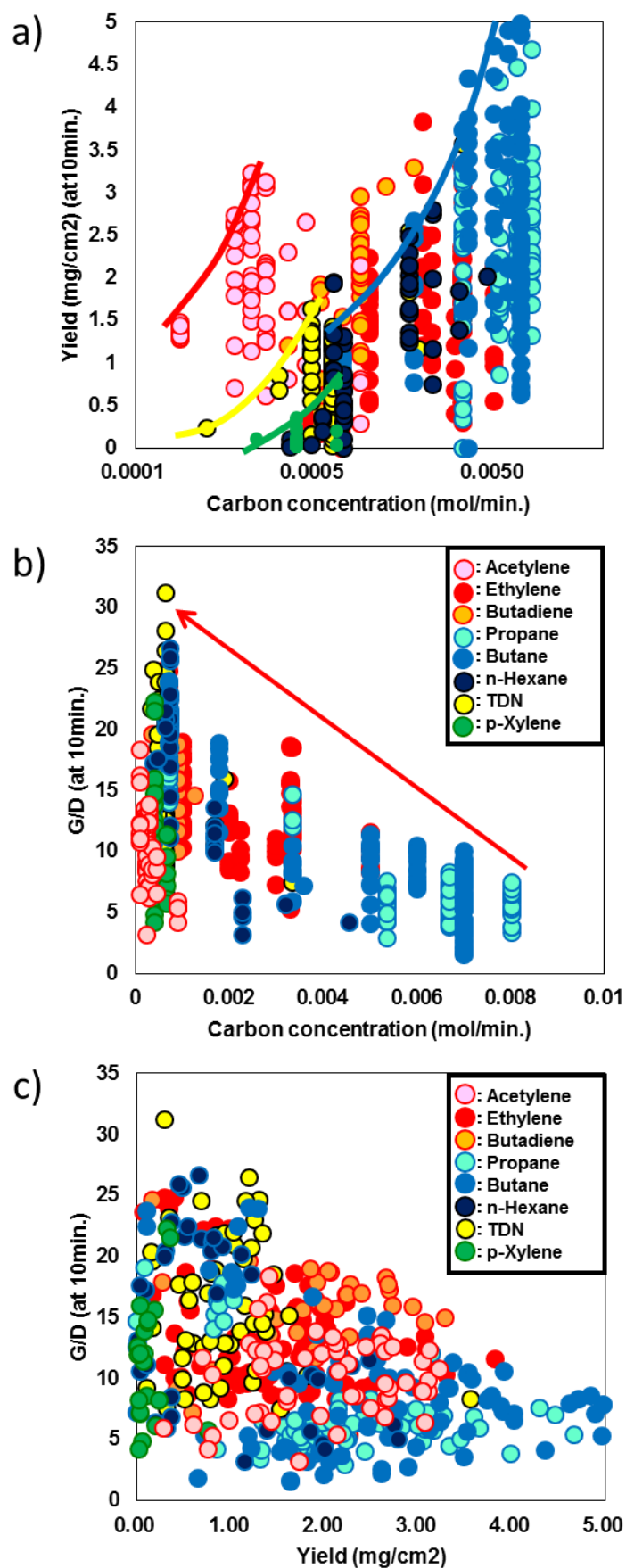


Figure 2.5: Comparisons of the SWCNT structure. a) SWCNT yield as a function of carbon feedstock concentration. b) Raman G/D-ratio as a function of carbon feedstock concentration. c) Raman G/D-ratio as a function of SWCNT yield.

以上の結果から、SWCNTs の超高効率成長が、幅広い成長環境において可能であることが証明された。この非常に効率的な SWCNTs の成長メカニズムは、極低濃度の成長エンハンサーが触媒表面を覆う炭素不純物を除去し、触媒の活性を維持するという概念に基づく。以前の研究では、このメカニズムに基づき、炭素源がエチレンとアセチレンの場合、様々な酸素源（アルコール類（エタノール）、エーテル（テトラヒドロフラン）、エステル類（メチルベンゾアート）、アルデヒド（ベンズアルデヒド）、ケトン類（アセトン）、天然の炭素酸化物（CO₂））が、SWCNT-forest を成長するための成長エンハンサーに適用できることを提唱した[32]。本章では、鎖状飽和、鎖状不飽和、環状飽和、環状不飽和にわたる多様な炭素源を用いて SWCNT-forest を成長できることを示した。これら 2 つの結果が組み合わされるとき、それは、CNTs を成長することができる多種多様な成長環境が存在することを意味する。スーパーグロース法の基本的なガイドラインは、①炭素源は酸素を含まない、②成長エンハンサーは酸素を含まなければならないである。成長エンハンサー濃度を炭素源濃度よりはるかに低く（ $\sim 1/1000$ 以下）調整することは重要である。最後に、この提言の一般性を証明するために、非常に例外的な組み合わせ（トランスデカヒドロナフタレン（t-DN）とベンズアルデヒド（BA））からの、CNT-forest の成長を報告する。酸素を含まない t-DN が炭素源の働きをし、酸素を含む BA が成長エンハンサーの働きをするとき、BA 濃度は t-DN 濃度の $\sim 1/1500$ に調整された。一般的な CNT 合成には用いられない原料であるにもかかわらず、その他の成長条件は標準的なプロセスに一致した。実際、提言を検証するために行われたこの合成は、t-DN と BA の相対的な濃度を調整するのにたった 2 回の CVD プロセスしか要さなかった。個々のガス単独では CNT-forest を成長できなかった点に注意されたい。この CNT-forest は、提言の検証のために合成されたものであり、成長条件は最適化されなかった点に留意する必要がある。前述したとおり、t-DN と水の場合、平均直径（ $\sim 2.8\text{nm}$ ）と SWCNT 選択性（ $\sim 93\%$ ）が、エチレンと水のそれに類似していることは明らかである。成長エンハンサーによる CNT 構造への影響[35]を除けば、成長条件を最適化することにより、これと同程度の平均直径と選択性を示すと予想される。我々の提言モデルと完全に一致したこの結果は、将来の CNT 合成研究において、CNTs が多種多様な成長環境から合成できることを、明確に証明している。

2.4 結言

従来の炭素源（例えばアセチレンとエチレン）の代わりに、炭化水素系炭素源（環状飽和、鎖状飽和、芳香族環状不飽和、鎖状不飽和）の多様な種類が SWCNT-forest を成長できることを証明したところで、我々は、非常に高効率な SWCNT 合成の可能性を大きく拡大した[39]。これらの結果が、例外的な炭素源からの CNT-forest 成長を支持し、より経済的な炭素源からの SWCNT の大量生産を支持することから、我々は、この拡大がコミュニティにとって非常に重要であると考え。観察された構造特性から、我々の結果は、平均直径と forest 密度は主に触媒によって決定され、収量と結晶性は主に成長環境によって決定されることを示した。本研究により、基本的に①炭素源は酸素を含まない、②成長エンハンサーには酸素を含むという単純な規則に従うならば、成長ガス（炭素源と成長エンハンサー）の無限の組み合わせから、SWCNT-forest を成長できることを証明した。どんな組み合わせが最も効率的か、または、どんな組み合わせが最も高品質な SWCNTs を生じるかについて調査することは、今後の CNT 合成研究にとって非常に面白い課題である。

また、炭素源や成長条件により収量や結晶性が異なり、さらにそれらの間には相反する関係性があることが示唆された。そこで、第 3 章では、成長条件の最適化による収量および結晶性の制御、さらに、第 4 章でこれらの関係性についてより深く検証を行った。

参考文献

- [1] Nikolaev, P., *et al.* "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide", *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91 (1998).
- [2] Hata, K., *et al.*, "Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes", *Science*. **306**, 1362-1365 (2004).
- [3] Zhong, G., *et al.*, "Growth kinetics of 0.5 cm vertically aligned single-walled carbon nanotubes", *J. Phys. Chem. B*. **111**, 1907-1910 (2007).
- [4] Hart, A. J. & Slocum, A. H. "Rapid growth and flow-mediated nucleation of millimeter-scale aligned carbon nanotube structures from a thin-film catalyst", *J. Phys. Chem. B*. **110**, 8250-8257 (2006).
- [5] Kayastha, V. K., *et al.*, "Synthesis of vertically aligned single- and double-walled carbon nanotubes without etching agents", *J. Phys. Chem. C*, **111**, 10158-10161 (2007).
- [6] Hernadi, K., Fonseca, A., Nagy, J.B., Bernaerts, D. & Lucas, A. Fe-catalyzed carbon nanotube formation. *Carbon*. **34**, 1249-1257 (1996).
- [7] Hasegawa, K. & Noda, S. "Real-time monitoring of millimeter-tall vertically aligned single-walled carbon nanotube growth on combinatorial catalyst library", *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 085104-1- 085104-6 (2010).
- [8] Chakrabarti, S., *et al.*, "Structural evaluation along the nanotube length for super-long vertically aligned double-walled carbon nanotube arrays", *J. Phys. Chem. C*. **112**, 8136 (2008).
- [9] Ebbesen, T. W. & Ajayan, P. M. "Large-scale synthesis of carbon nanotubes", *Nature*, **358**, 220-222 (1992).
- [10] Thess, A., *et al.* "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", *Science*. **273**, 483-487 (1996).
- [11] Saito, T., *et al.*, "Selective diameter control of single-walled carbon nanotubes in the gas-phase synthesis", *J. Nanosci. Nanotech.* **8**, 6153-6157 (2008).
- [12] Moisala, A., *et al.*, "Single-walled carbon nanotube synthesis using ferrocene and iron pentacarbonyl in a laminar flow reactor", *Chem. Eng. Sci.* **61**, 4393-4402 (2006).
- [13] Kimura, H., *et al.*, "Mutual exclusivity in the synthesis of high crystallinity and high yield single-walled carbon nanotubes", *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 9219-9224 (2012).
- [14] Harutyunyan, A. R., *et al.*, "Preferential growth of single-walled carbon nanotubes with metallic conductivity", *Science*. **326**, 116-120 (2009).
- [15] Chiang, W. H. & Sankaran, R. M. "Linking catalyst composition to chirality distributions of as-grown single-walled carbon nanotubes by tuning $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ nanoparticles", *Nature Mat. Lett.* **8**, 882-886 (2009).
- [16] Bonaccorso, F., *et al.* "Density gradient ultracentrifugation of nanotubes: Interplay of bundling and surfactants encapsulation", *J. Phys. Chem. C*, **114**, 17267-17285 (2010).
- [17] Rinzler, A. G., *et al.* "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization", *Appl. Phys. A*. **67**, 29-37 (1998).

- [18] Hou, P. X., *et al.*, “Purification of carbon nanotube”, *CARBON*. **46**, 2003-2025 (2008).
- [19] Hersam, M. C. “Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes”, *Nature Nanotechnology*. **3**, 387-394 (2008).
- [20] Hernadi, K., *et al.*, “Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds”, *Applied Catalysis A*. **199**, 245-255 (2000).
- [21] Li, Q., *et al.*, “Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition”, *Carbon*, **42**, 829-835 (2004).
- [22] Chen, S. Y., *et al.*, “Growth of carbon nanotubes at low powers by impedance-matched microwave plasma enhanced chemical vapor deposition method”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **437**, 1887-1892 (2005).
- [23] Maghrebi, M., *et al.* “Acetic acid effects on enhancement of growth rate and reduction of amorphous carbon deposition on CNT arrays along a growth window in a floating catalyst reactor”, *Appl Phys A*. **97**, 417-424 (2009).
- [24] Kathyayini, H., *et al.*, “Catalytic materials based on aluminium hydroxide, for the large scale production of bundles of multi-walled (MWNT) carbon nanotubes”, *Catalysis Communications*. **7**, 140-147 (2006).
- [25] Kumar, M. & Ando, Y. “Controlling the diameter distribution of carbon nanotubes grown from camphor on a zeolite support”, *CARBON*. **43**, 533-540 (2005).
- [26] Liu, Y. G., *et al.*, “Synthesis of aligned carbon nanotube with straight-chained alkanes by nebulization method”, *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China*. **20**, 1012-1016 (2010).
- [27] Murakami, Y., *et al.* “Growth of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Films on Quartz Substrates and their Optical Anisotropy”, *Chem. Phys. Lett.* **385**, 298-303 (2004).
- [28] Nikolaev, P., *et al.* “Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide”, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 91-97 (1999).
- [29] Eres, G., *et al.*, “Molecular beam-controlled nucleation and growth of vertically aligned single-wall carbon nanotube arrays”, *J. Phys. Chem. B*. **109**, 16684-16694 (2005).
- [30] Zhong, G., *et al.* “Acetylene: a key growth precursor for single-walled carbon nanotube forests”, *J. Phys. Chem. C*. **113**, 17321-17325 (2009).
- [31] Bronikowski, M. J. “Longer nanotubes at lower temperatures: the influence of effective activation energies on carbon nanotube growth by thermal chemical vapor deposition”, *J. Phys. Chem. C*. **111**, 17705-17712 (2007).
- [32] Futaba, D. N., *et al.*, “General rules governing the highly efficient growth of carbon nanotubes”, *Adv. Mater.* **21**, 4811-4815 (2009).
- [33] Ata, S., *et al.*, “Mechanically durable and highly conductive elastomeric composites from long single-walled carbon nanotubes mimicking the chain structure of polymers”, *Nano Letters*. **12**, 2710-2716 (2012).
- [34] Najafabadi, A. I., *et al.* “High-power supercapacitor electrodes from single-walled carbon nanohorn/nanotube composite”, *ACS Nano*. **5**, 811-819 (2011).
- [35] Futaba, D. N., *et al.*, “A background level of oxygen-containing aromatics for synthetic

- control of carbon nanotube structure”, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 15992-15993 (2009).
- [36] Futaba, D. N., *et al.*, “Kinetics of water-assisted single-walled carbon nanotube synthesis revealed by a time-evolution analysis”, *Physical Review Letters*. **95**, 056104 (2005).
- [37] Yasuda, S., *et al.*, “Existence and kinetics of graphitic carbonaceous impurities in carbon nanotube forests to assess the absolute purity”, *Nano Letters*. **9**, 769-773 (2009).
- [38] Futaba, D. N., *et al.* “84% Catalyst activity of water-assisted growth of single walled carbon nanotube forest characterization by a statistical and macroscopic approach.”, *J. Phys. Chem. B*. **110**, 8035-8038 (2006).
- [39] Kimura, H., *et al.*, “The Infinite Possible Growth Ambients that Support Single-Wall Carbon Nanotube Forest Growth”, *Nature Scientific Reports*, **3**, 3334, (2013).

第 3 章

第3章 スーパーグロース法における単層カーボンナノチューブの構造制御

単層カーボンナノチューブ (SWCNTs) を産業的・経済的なニーズに対応させ、実用化するためには、製造コストを低減させることが急務であり、量産化技術を確立することが重要である。同時に、SWCNTs の応用分野を広げるため、また、これを用いたデバイス性能の向上を図るためにも、結晶性、長さ、直径、層数が制御された SWCNTs の大量合成技術が求められるのは必須である。

2 章で述べたとおり、様々な炭素源と様々な酸素源を組み合わせることにより、スーパーグロース (CNT-forest の高効率成長) が可能なことが示された。また、CNT 密度、平均直径、層数は、触媒の調整条件に依存し、CNT-forest-高さ (収量)、Raman-G/D 比 (結晶性) は、炭素源や成長条件に依存することが示唆された。

本章では、原料ガス及び成長条件の最適化による CNT-forest 高さ (収量) と Raman-G/D 比 (結晶性) の制御を試みた。

3-1 スーパーグロース法による SWCNT-forest 高さ (収量) の制御

3-1.1 諸言

先に述べたとおり、カーボンナノチューブ (CNTs) の合成は、常に、科学研究と産業応用にとって、主な障壁の一つであった。そのため、CNTs の構造制御と CNT 成長効率の改善のために多くの研究が集中した (例えば、収率[1-8]、結晶性[9-13]、カイラリティ[14,15])。

一般に、CNTs の CVD 合成プロセスにおいては、炭化水素ガスが炭素源として用いられる。炭素源の選択が、望ましい合成を成し遂げるにあたり、重要な要因であることはよく知られており、メタン[16,17,19]、アセチレン[16,22,23]、エチレン[2,16]、アントラセン[17]を含む様々な炭化水素が用いられた。特に、CNT 構造と収率において、炭素源の選択による依存性が報告された[1-8, 16-18, 21]。例えば、いくつかの報告で、炭素源の選択による CNT 構造へのはっきりとした影響が示され、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) と多層カーボンナノチューブ (MWCNT) 形成における明確な傾向が発見された[16-18]。さらにまた、CVD 法による CNT 合成の発展を通して、炭素源と合成プロセスは、低い純度、低い収率、単層 CNT 選択性の障壁を克服するための直接的なアプローチであった。メタン成長環境は、CVD プロセスによる CNTs の合成を実証するために最初に用いられた[19]。純度、収率、単層 CNT 選択性を改善するために、一酸化炭素は高圧下で利用され、高い選択性を持つ SWCNTs の最初の大量生産として認識された (HiPCo プロセスとしてよく知られている) [20]。同様に、酸素を含んだ炭素源 (アルコール類) は、SWCNTs の収量を劇的に増加し、4 μ m の高さを持つ垂直配向した SWCNTs の成長を初めて報告した[21]。CNTs 合成に用いられる全ての炭化水素の中で、最も一般的には、高い反応性のため高収率で CNTs を生成する能力を持つアセチレンのような、鎖状不飽和炭化水素が用いられている。Eres らは、分子ビ

ーム核成長実験を通して、アセチレンがカーボン・ネットワークを形成する際に 1 桁高い効率を示すことを報告した[22]。その上、Zhong らは、CNT 成長において、アセチレンが主要な構成要素であると報告した[23]。さらに、Bronkowski らは、アセチレンは例外的に低い活性化エネルギーを備えていると報告した[24]。実際、アセチレンだけで、非常に高効率な forest の成長（つまり、~10 分間で mm 高さの forest の成長）が可能であった。他の炭素源（例えばエチレン）では、同じように高い収量を成し得るためには、成長エンハンサー（水）の添加が必要であった。これらの研究は、アセチレンが現在 CNT 合成のための最高の選択であることを示唆している。

CVD システムにおいて、特定の成長条件（すなわち、特定の流量、温度、触媒組成、触媒量）で高収量の CNTs を得るために、炭素源濃度は重要なパラメータである。一般によく知られているように、炭素源濃度の増加に伴い、収量は増加し、ピークに達し、そして減少する。これは、低い原料濃度における律速因子は、炭素の供給であるため、原料濃度の増加に伴い CNT 収量も増加する。ピークで、炭素濃度と、炭素を CNTs に変換する触媒能力のバランスが保たれる。原料濃度が最適以上増加した時、律速因子は、炭素を CNTs に変換する触媒能力へシフトするため、更なる原料濃度増加によって炭素被覆による触媒の失活がより速く起こり、収量が減少する（具体的には、触媒寿命が短縮する）。アセチレンの重要な長所は、低い原料濃度を使っている間だけ、CNTs を高収率で生成する能力である。前述のように、これは、アセチレンの高い反応性と、CNTs 合成におけるその重要な役割から生じる。しかしながら、成長エンハンサーが~100ppm のレベルで加えられるとき、この最適炭素源濃度は大きく増大させることができ[2, 26]、water-assisted CVD（スーパーグロース法）によって例証されるように、それは、成長収率の劇的な増加に至る。このシフトは、触媒失活プロセスの抑制から生じる。そして、それゆえに、触媒は、高い炭素源濃度であっても活性を保つことができる。水なしで、1%と低いエチレン濃度で、触媒の寿命はわずかに~1 分である。しかし、水が添加されるとき、寿命を 30 分以上に広げることができ、この方法により、収量を 1000 倍に増加することができる。しかしながら、水の添加にもかかわらず、ピークがまだ存在し、触媒失活を超えて成長が落ちる。したがって、CNTs 合成における現在のトレンドは、非常に活性の高い炭素源を低濃度で使用するものである。

前述したとおり、様々な炭素源と様々な酸素源を組み合わせることにより、スーパーグロース（CNT-forest の成長）が可能なが示された。また、CNT 密度、平均直径、層数は、触媒の調整条件に依存し、CNT-forest-高さ（収量）、Raman-G/D 比（結晶性）は、炭素源や合成条件に依存することが示唆された。本章では、収量に着目し、様々な炭素源について合成条件を最適化した。一般的な熱 CVD 合成では、反応性の高いアセチレンまたはエチレンが使用されるが、ここでは、2 章で用いた種々の炭素源の中から、鎖状-飽和（プロパン、ブタン、n-ヘキサン）、鎖状-不飽和（アセチレン、エチレン、1,3-ブタジエン）、環状-飽和（トランス-デカヒドロナフタレン（TDN））、環状-不飽和（para-キシレン）の 4 グループから選択した 8 種類の炭化水素を用い、成長エンハンサー（酸素源）には水を用いて合成実験を行った。

3-1.2 実験方法

3-1.2-1 SWCNTs の合成 :

触媒には、スーパージョース法において高収率で SWCNT-forest を合成する条件として既に確立されている標準的なスパッタリング (Al₂O₃/Fe=40nm/1.5nm) で蒸着したものを使用した。制御されて安定した環境で多数 (~2000 回) の必須の合成を可能にするために、全ての合成は、交換室を備えた 1 インチ全自動 CVD システムを使用して実行された。SWCNT-forest は、標準的なスーパージョース法プロセス (炭素源 : エチレン (~25sccm)、成長エンハンサー : 水 (50~500ppm)、キャリアガス : He (総流量 500sccm)) に従って実行された。全ての合成における触媒ナノ微粒子の形成は、同じ条件 (He/H₂=1/9、750°C、6 分間) で行われ、その後の CNT 成長工程 (10 分間) では、炭素源濃度、成長温度、水分量を調整 (炭素源濃度を固定して、水分量 (50~1000ppm) と成長温度 (700~900°C) を最適化) した。

使用した炭素源の純度 : エチレン : 99.999%、アセチレン (He で 10% に希釈したガス) : C₂H₂ : 99.99%、He : 99.999%、1,3-ブタジエン : 99%、プロパン : 99.99%、n-ブタン : 99.95%、n-ヘキサン : 96%、t-DN : 99%、p-キシレン : 98%。

3-1.2-2 液体炭素源の供給方法 :

液体炭素源は、毛細管 (内径 : 100 μm) インพุットポートに接続したシリンジポンプを用いて供給された。液体炭素源が成長環境の前に確実に蒸発させるために、成長環境に噴射する前のラインは予熱された。

3-1.2-3 炭素源濃度の計算 :

ガスの場合 : 炭素供給量は、ガス流量を [sccm] から [mol/min.] への下に示すような直接換算により計算された。

$$Eth.Concentration[mol/min] = flowrate[sccm] \cdot \left(\frac{1L}{1000cm^3} \right) \cdot \left(\frac{P}{R \cdot T} \right) \cdot \left(\frac{2molcarbon}{1mol.ethylene} \right)$$

P: 圧力 (1atm)、R: 気体定数 (0.082L/atm.ml.K)、T: 温度 (300K)

液体の場合 : 炭素供給量は、以下の通り、液体注入量 [μl/min.] を [mol/min.] に換算することにより計算された。

$$Carbon\ concentration\ (mol/min.) = Liquid\ source\ input\ rate\ (\mu\ l/min) \cdot (1mL/1000\mu L) \cdot liquid\ density\ (g/ml) \cdot (1/Molar\ mass\ (g/mol)) \cdot number\ of\ carbon\ atoms\ per\ molecule$$

3-1.2-4 ラマン分光による解析 :

ラマン分光による解析は、532nm の励起波長と 0.3mm のサンプリング直径で、Thermo-Electron Raman Spectrometer を用いて実行された。

3-1.2-5 活性化エネルギーの算出：

活性化エネルギーは、CNT 初期成長速度の \log プロット対成長温度の逆数をフィッティングすることにより算出した（すなわち、 $\text{IGR} \propto e^{(E_a/kT)}$ ）。ここで、IGR は初期成長速度、 E_a は活性化エネルギー、 k はボルツマン係数、 T は成長温度である。

3-1.3 結果と考察

Fig. 3.1a は、炭素源がエチレンの場合の最適化結果である。横軸に炭素濃度、縦軸に収量をプロットした。CNT-forest における、『収量』は、基板面積当たりの CNT-forest 重量として表すことができ、主に密度×高さで算出される。第 2 章で明らかなように、スーパージグロース法により成長した CNT-forest の密度はほぼ一定であることから、収量は CNT-forest 高さに比例する。

各々の炭素濃度における収量の最大値は大きなドットによって記され、実線で結ぶことにより傾向を示した。折り込みの図は、1 つのエチレン濃度における水分量と成長温度に対する収量の 3 次元プロットである。エチレン濃度増加に伴い、収量は急上昇した。そして、エチレン濃度が $\sim 0.002 \text{ mol/min.}$ に達した時、収量は $\sim 4 \text{ mg/cm}^2$ でピークに達し、エチレン濃度をさらに増加した時、収量は減少した。これは、水の有無にかかわらず、炭素源濃度と収量の良く知られた関係である。同様に、8 つの炭素源において、この合成最適化を繰り返した (Fig. 3.1b,c)。これには全体として、 ~ 2000 回の合成プロセスを要した。

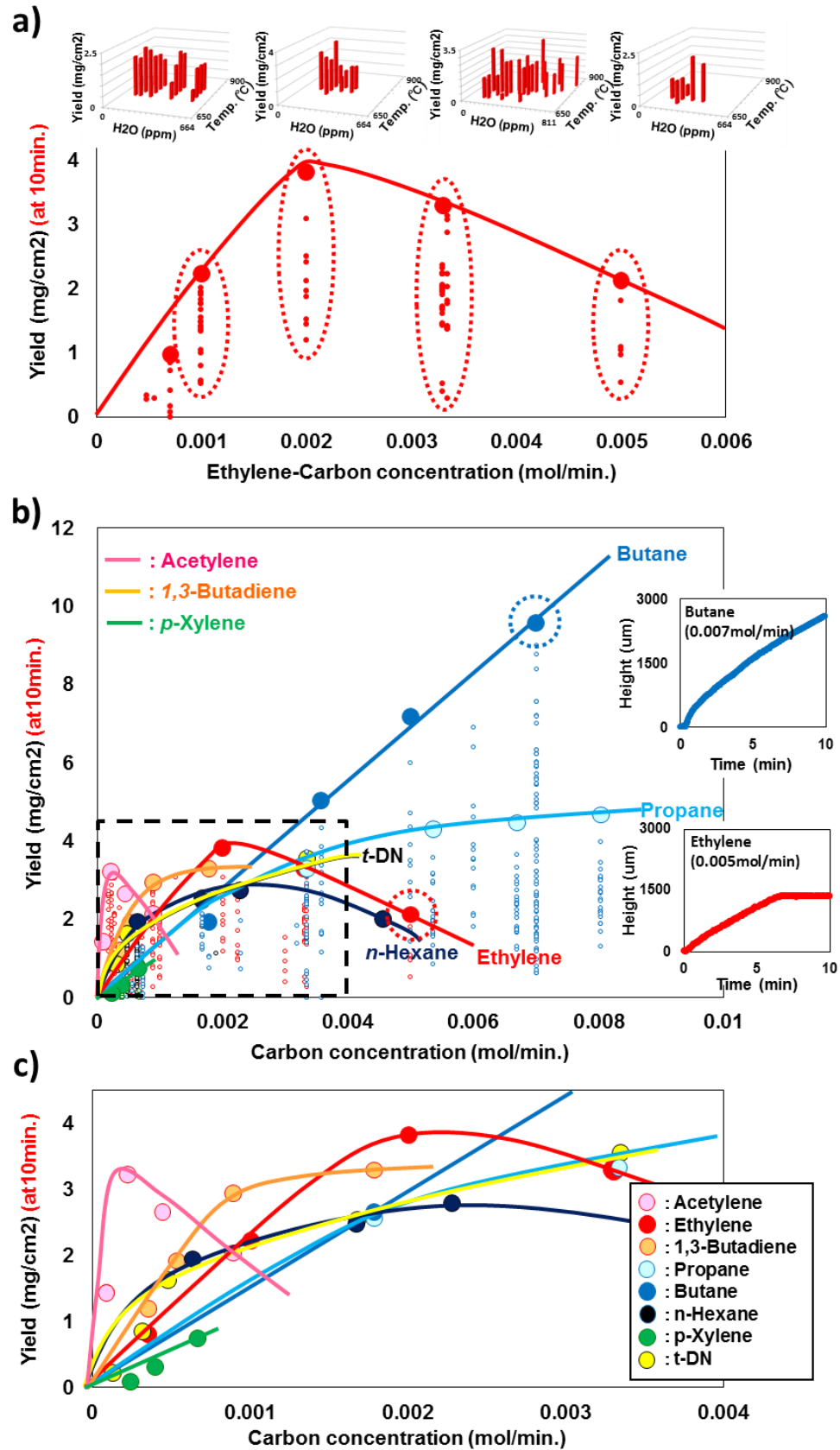


Fig. 3.1 Relation of the optimized yield as a function of carbon feedstock concentration. a) Optimized CNT yields as a function of ethylene concentration. Large dots represent the optimized value at each concentration. (Inset: 2-D plots of the yield as a function of water concentration and temperature for selected points; b) Optop for ethylene for selected point.); c) Enlarged graph of panel Fig. 1b to discriminate the trends of the carbon feedstocks at low contimized yields for various carbon feedstocks. (Line are added to guide eye.) (Upper inset: CNT growth evolution plot for butane for selected point. Lower inset: CNT growth evolution plcentrations.

その結果、他の文献で報告例のない、高い炭素濃度範囲における鎖状飽和炭化水素（例えばブタン）が、一般的に用いられる炭素源（例えばアセチレンやエチレン）よりも高収率で CNTs を生成可能なことを発見した。第 2 章で示したとおり、各々の炭素源から成長する SWCNT-forest の詳細な構造特性評価は、同程度の直径・層数・純度を示した[28]。（しかし、成長キネティクスはかなり異なった）。さらにまた、我々は、本合成システムの範囲内で、触媒が CNT-forest の構造（例えば直径と体積密度）の大部分を決定し、収量と結晶性は成長工程（炭素源）で決定されると分かった[28]。したがって、本章においては、成長キネティクスに着目した。一般に、全ての炭素源において、収量の傾向はエチレンの場合に類似しており、炭素源濃度増加に伴い、収量が増加し、ピークに達し、減少した（Fig. 3.1b,c）。しかしながら、ブタンとプロパンは、この一般的な傾向に対して例外であった。これらは、本実験における最高炭素源濃度でさえピークを示さなかった（Fig. 3.1b）。具体的には、ブタンの場合、一定の成長時間（10 分間）において、基板面積当たりの重量で定義される収量は、濃度が 0.0007mol/min. から 0.007mol/min. まで増加するとき、 $\sim 1.3\text{mg/cm}^2$ (forest 高さ $\sim 300\text{ }\mu\text{m}$) から $\sim 9.6\text{mg/cm}^2$ (forest 高さ $\sim 2400\text{ }\mu\text{m}$) まで増加した。これは、他の炭素源（例えばアセチレンとエチレン）を用いた場合の最高収量に対して、2.5 倍以上の収量であった。ブタンにおけるピークの存在があるとすれば、ピークに達する濃度が非常に高いところにあることは明白である。実験的に、炭素源が分解して、ガス状タールの濃い煙を生じるため、これ以上の高濃度範囲について述べることは難しい。実際、ブタンを用いた場合、本システムの実験的な限界の範囲内において、炭素濃度増加に比例して CNT 収量が増加した。成長カーブは、その場テレセントリック高さモニタリングシステム（テレセントリック光学系を通して CCD に集中する平衡したグリーンライトによって、forest が作る投影された影を用いて、CNT-forest のリアルタイムな高さモニタリングを可能にする）[29]により、測定された。ブタンを原料にした forest の成長カーブ（ドットの円によって示される）は、成長の終了または飽和なしで、10 分間の成長時間の間、継続した成長を示した（Fig. 3.1b、上の折り込み）。成長カーブの線形と収量の線形は、算出された収量が炭素不純物の蓄積の結果でないことを示している[30]。不飽和炭化水素（Fig. 3.1b-下の折り込み）と対照的に、高い炭素源濃度の飽和炭化水素は、高い CNT 収量を生じることができた。これは、特定の成長時間内に、ブタンが、CNTs の最高収量を生じることができることを意味している。そして、それは、SWCNT-forest 合成において、重要な長所である。

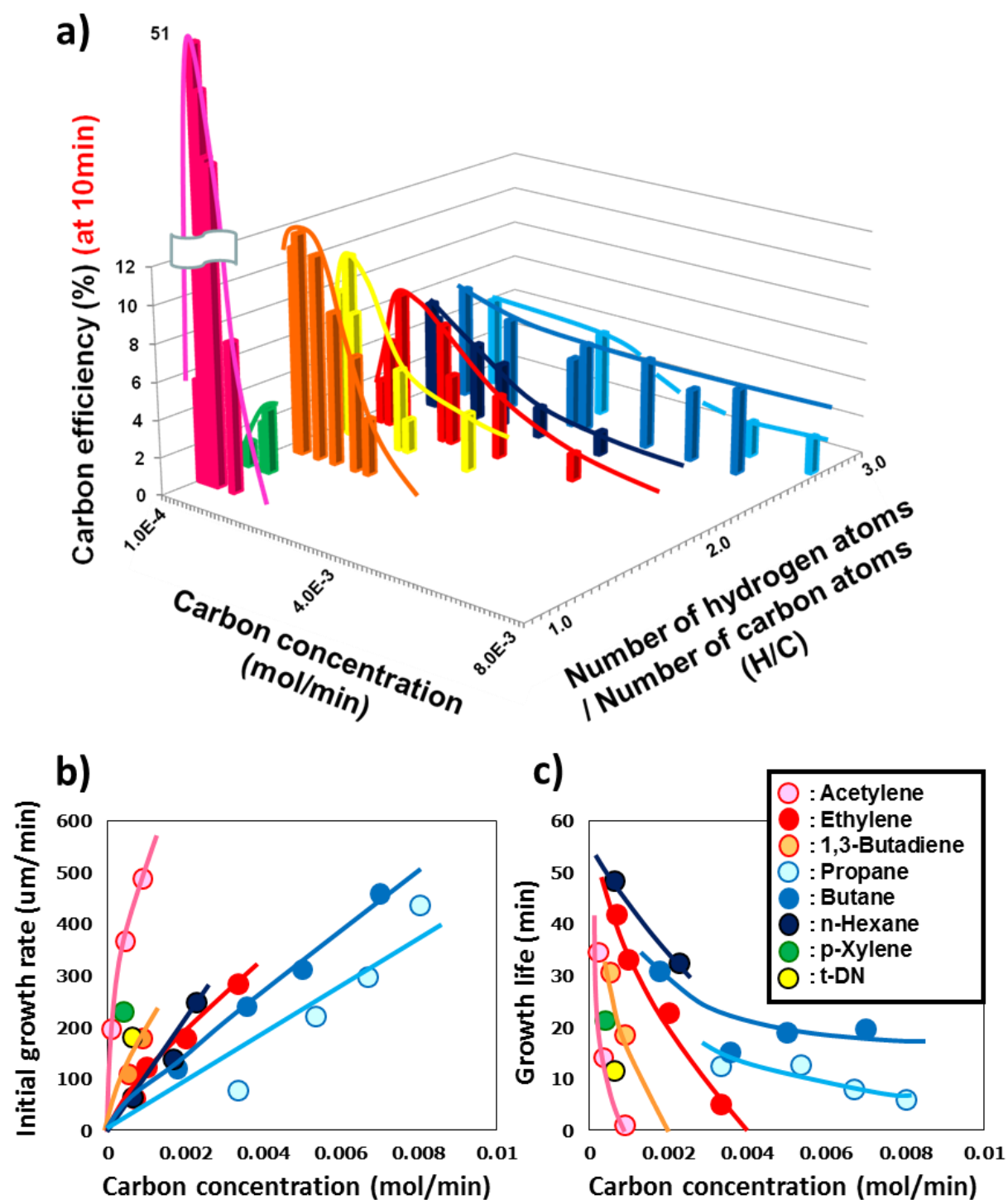


Fig. 3.2 Characterization of the CNT growth for each carbon feedstock. a) Calculated carbon efficiency as function of the carbon concentration and hydrogen-to-carbon ratio; Calculated b) initial growth rates and c) growth lifetimes of the CNT forests as a function of the carbon concentration. (Line are added to guide the eye.)

これらの観察された傾向に対するより深い洞察を得るために、我々は、各々の炭化水素種における水素原子／炭素原子比と炭素源濃度に対する炭素効率をプロットした (Fig. 3.2a)。炭素効率は、供給した炭素源が SWCNTs に変換したパーセンテージで定義され、合成した SWCNT-forest の重量と供給した炭素量の比 ($\times 100$) で算出された。我々は、飽和の指標として、水素原子／炭素原子比で炭化水素種を分類した。例えば、不飽和炭化水素の場合、この比率は少なく (アセチレン: 1)、完全な飽和炭化水素の場合、この比率は大きい (プロパン: 2.7)。このプロットから、我々は、いくつかの観察をした。以前の観察と一致して、高活性な不飽和炭化水素 (例えば、アセチレン、エチレン) は、高い炭素効率 ($\sim 51\%$) を示した。我々は、この特徴が、アセチレンとエチレンが多くの CVD 研究のために選択された理由であったと考える。さらに、不飽和炭化水素の場合、アセチレンによって例証されるように、炭素濃度の増加に伴い、炭素効率は鋭く増加し、ピークに達して、鋭く減少した。p-キシレンが、不飽和炭化水素であるにもかかわらず、低い炭素効率を示した点に着目することは面白い。成長機構に対する芳香族構造の影響が示唆される。この挙動は、高い飽和炭化水素 (ブタン、プロパン) を除く、全ての炭素源グループにおいて観察された。これとは対照的に、高い飽和炭化水素は、同程度の炭素濃度で低い炭素効率 ($\sim 4.5\text{-}6.1\%$) を示したが、炭素濃度による挙動は、大きく異なった。鋭いピークを示すのとは対照的に、高い飽和炭化水素源 (ブタン) では、炭素濃度を増加しても例外的に平行なプロファイルを示した。実際、ブタンの場合、我々の全実験範囲で、炭素効率が $\sim 23\%$ しか減少しなかった。ところが、アセチレンと、他の飽和炭化水素は、ほぼ $\sim 100\%$ 減少した。高濃度範囲での大きな相違を強調するため、炭素濃度 11% で比較すると、アセチレンの炭素効率が $\sim 0\%$ に対してブタンの炭素効率は $\sim 4.6\%$ であった。ブタンの炭素効率は、このように、高濃度範囲で不飽和炭化水素の炭素効率を大きく上回った。そして、それは、異なる成長キネティクスを提案する。

成長キネティクスの違いに対するより深い洞察を得るために、我々は、各々の炭化水素の、各々の成長条件に対して、SWCNT-forest 高さ変化を、その場テレセントリック高さ観察システムで測定した。各々の成長において、forest 高さは測定され、Fig. 3.1b の折り込み図のような成長変化曲線を描いた。ファースト・オーダー・キネティクスによると、forest の高さ (収量) の成長方程式

は、 $H(t) = \beta \tau_o (1 - e^{-t/\tau_o})$ と記載された。ここで、H は forest 高さで、2 つのフィッティング

パラメータ (β と τ_o) は、それぞれ、初期成長速度 (Initial Growth Rate; IGR) と、成長寿命を意味する [26]。この成長方程式に、Fig. 3.1b の各々の成長曲線をフィッティングすることにより、IGR と触媒寿命は、炭素濃度の関数としてプロットされた (Fig. 3.2b,c)。一般的な傾向は、以前エチレンの場合として示されるように [26]、炭素源の増加によって、成長速度と成長寿命の間には、反比例関係が起こり、ほとんど全ての炭素源に、この傾向が観察された。具体的には、0.00009 から 0.004 mol/min. に及ぶ濃度範囲の中で、ほとんどの炭素源における成長速度は、 $500 \mu\text{m/min.}$ まで上昇した。しかし、これと同じ範囲内において、成長寿命は、 ~ 50 分から 1 分以下まで、劇的に減少した。これは、大部分の炭素源において、成長収量になぜピークが生じるのか (Fig. 3.1b) について、説明する。ブタンとプロパンは、類似した傾向を示したが、高濃度範囲において、ブタンの成長寿命は、わずか 1~40% の減少にとどまった。したがって、成長時間中、触媒が活性だったため、収量は増加を示した。これは、ブタンにおける収量の継続した増加 (Fig. 3.1b) と、一定の炭素効率 (Fig. 3.2a) について説明する。n-ヘキサンが、アセチレンやエチレンに類似した触媒寿

命の急降下を示したが、対照的に、同じ範囲内でゼロに近づかなかった点に留意する必要がある。そして、それは、ブタン、プロパンと同じカテゴリー（鎖状飽和炭化水素）である。サイズと分解パターンの違いが、重要な役割を果たすと予想する。

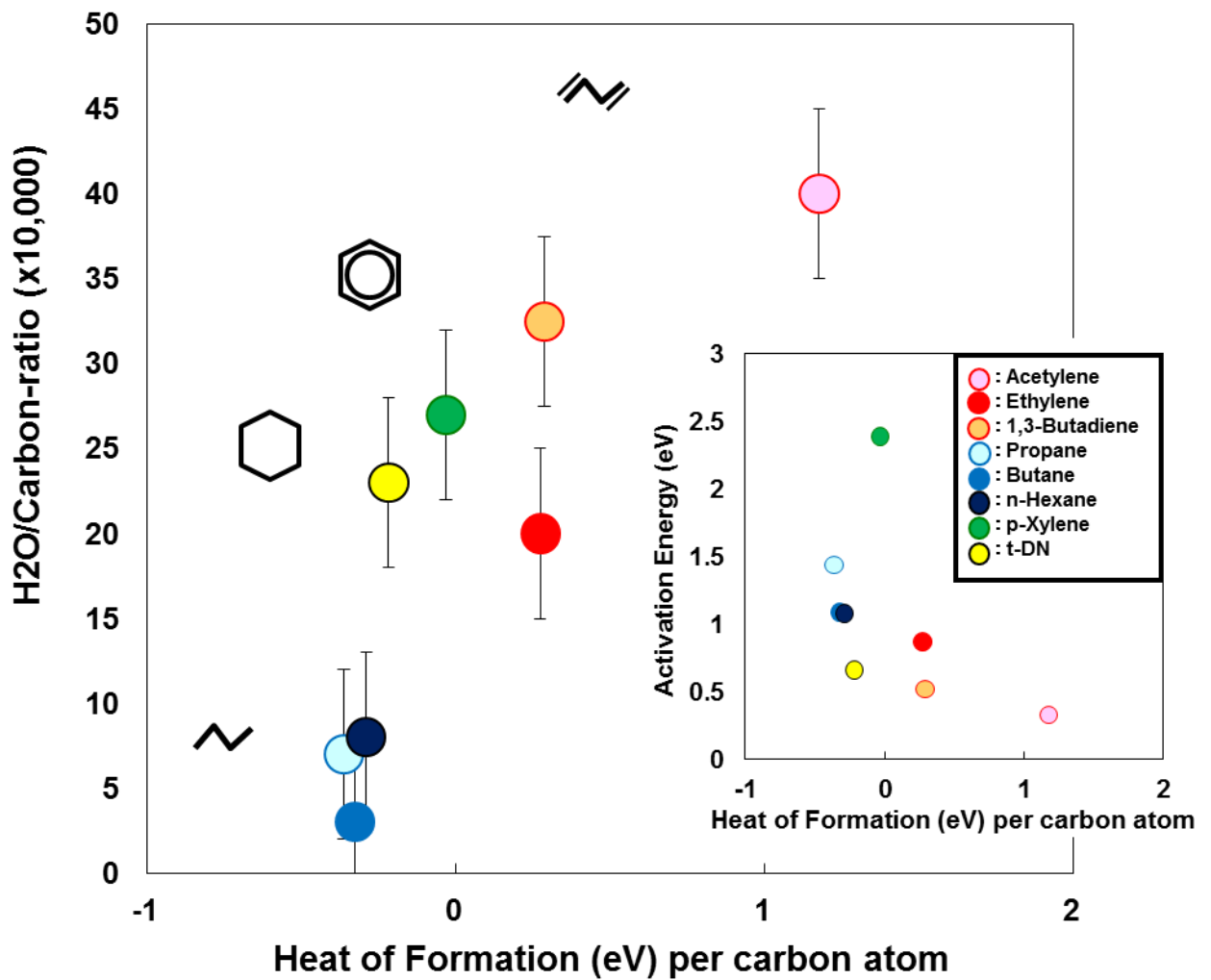


Fig. 3.3 H₂O/carbon-ratio as a function of heat of formation. (inset: calculated activation energies as a function of heat of formation).

スーパーグロースのメカニズムを検証するために、各々の炭素源について、生成熱／炭素原子の関数として、最適化した水／炭素源比 (H_2O/C) をプロットした (Fig. 3.3)。これらの値は、最適収量を得る成長条件 (最適成長温度、最適水分量、最適炭素濃度) から引用された。最適 H_2O/C 比は、water-assisted SWCNT-forest 成長の反応速度論を説明するために、重要な値である。最適 H_2O/C 比は、触媒が失活する前に消費することができる炭素と水分子の量を決定する [26]。さらにまた、この H_2O/C 比は、生成熱と炭素源の活性化エネルギーに関連がある。生成熱は、 H/C 比とは対照的に、分子安定性 (または反応性) の指標である。このプロットから、我々はいくつかの観察をした：第 1 に、全てのデータは、生成熱にほぼ線形に沿って示された。この結果は、より高い生成エネルギー (すなわち反応性) を持つ原料が、より高い H_2O/C 比を必要とすることを示した。そして、それは、触媒活性を維持するために、水をより必要としたことを例示した [26]。実際、アセチレンはブタンより 10 倍高い H_2O/C 比を示した。第 2 に、炭素源は、炭化水素カテゴリーによって生成エネルギーが増加した：鎖状飽和、環状飽和、環状不飽和、鎖状不飽和。第 3 に、これらの結果は、推定された活性化エネルギーに一致した。そして、それは、生成エネルギーの増加に伴い減少した (Fig. 3.3、折り込み)。

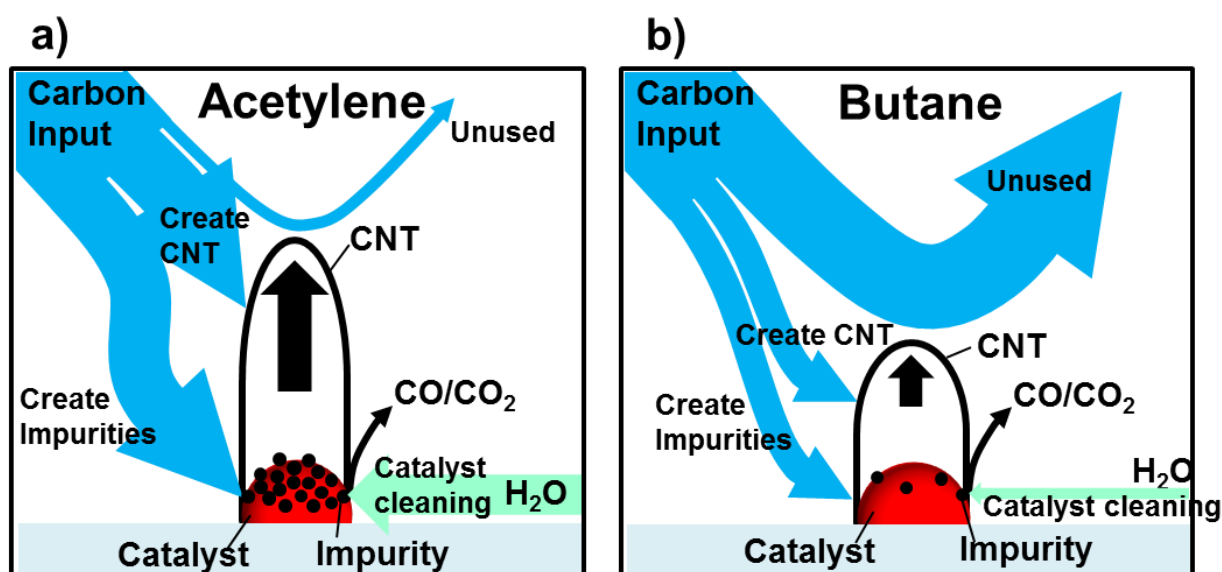


Fig. 3.4 Proposed interpretation of the differing rate limiting steps for the different carbon feedstocks: CNT growth, impurity formation, and unused, and the use of water to clean the carbon impurities. a) Condition for high reactivity carbon feedstocks, such as acetylene. b) Condition for low reactivity carbon feedstocks, such as butane.

これらの結果から、様々な炭素源の間で観察された挙動について説明するような、CNTs の合成におけるメカニズムを提案する (Fig. 3.4)。成長モデルとして、我々は、water-assisted CVD プ

プロセスを記述している以下のスキームを採用した。このモデルにおいて、2つの競争反応が起こる：

(1) 熱と炭素が触媒に作用することによる CNTs と炭素不純物の生成、(2) 水が作用することによる触媒のクリーニング（すなわち、炭素不純物の除去）[27]。このモデルから、飽和炭化水素（例えば、ブタン）と、不飽和炭化水素（例えば、アセチレン）からの SWCNTs の合成における律速段階が異なると解釈する。本章における実験結果から、より高い反応性（そして、より低い活性化エネルギー）の炭素源（例えば、不飽和炭化水素）は、より高い H_2O/C 比を示した。そして、それは、炭素不純物（触媒失活の要因）のより高い生成率を意味する（Fig. 3.3）[27]。これとは対照的に、特に、鎖状飽和炭化水素で観察されるように、より低い反応性の炭素源は、より低い最適 H_2O/C 比を示した。そして、それは、炭素不純物の比較的低い生成率を意味する。これに加えて、我々の結果は、不飽和炭化水素源の長い成長寿命は、初期成長速度の遅い低炭素濃度範囲でのみ、達成可能なことを示した（Fig. 3.2b,c）。そして、それは、達成可能な最高収率を制限する。これとは対照的に、飽和炭化水素源は、初期成長速度が最も高い高炭素濃度で、長い成長寿命を示した（Fig. 3.2b,c）。したがって、我々は、以下のように解釈する：アセチレンのような不飽和炭化水素源の場合、律速因子は、触媒表面のクリーニングにある。そして、そのことは、炭素濃度の増加に伴う成長寿命の著しい減少と、より高い H_2O/C 比を必要とした理由を説明する（Fig. 3.4a）。これとは対照的に、ブタンにおいては、化学反応経路がアセチレンのそれとは異なるため、炭素不純物の生成が低い速度で起こると提唱する。この場合、ブタンにおける CNTs 合成の律速因子は、ブタンから CNTs への変換過程である（Fig. 3.4b）。このメカニズムは、原料濃度に対して比較的一定な炭素効率を示した実験結果によって支持された（Fig. 3.2a）。これは、高い炭素濃度で観察された、低い H_2O/C 比と、長い成長寿命を説明する。飽和炭化水素（例えば、ブタン）と不飽和炭化水素（例えば、アセチレン）からの SWCNTs 合成の律速段階の違いは、ブタンが、炭素源濃度を増加しても、なぜピークが観察されなかったかについて説明する。

3-1.4 結言

要約すると、本章では、従来の高反応性炭素源を低濃度で用いる代わりに、高安定性炭素源を高濃度で用いることにより、優勢な収率を生じることを示し、高効率 CNTs 合成における、新しい方向性を示した[35]。特に、今回の実験範囲内において、ピークや飽和点がなく、炭素濃度に比例して CNTs 収量が増加するという点で、他の炭素源（例えば、アセチレン、エチレン）とは非常に異なる挙動を示す、飽和炭化水素（ブタン）を発見した。我々の提案したメカニズムは、2つの炭素源において、異なる化学反応が起こっていることを示唆する。そして、それは、今後のシミュレーションまたはその場 TEM 観察の研究にとって、面白い主題になると考える。これらの結果は、従来の方法を越える、高収率 CNTs 成長の新しい方向性を示した。この点は、CNTs の量産技術開発にとって、非常に重要である。2章で示した通り、スーパーグロース法は、多種多様な炭素源と成長エンハンサーによって、実行することができる。そして、それは、構造制御、高収率成長などを可能にし、CNTs 合成技術の可能性を大きく広げると予想する。

3-2 スーパーグロース法による SWCNT-forest の結晶性制御

3-2.1 諸言

CNTs を実用化するうえで、量産とともに、高品質な CNTs の合成が非常に重要となる。特に、デバイス性能の向上を図るために、結晶性の良好な SWCNTs の量産技術の開発が求められている。これまで、スーパーグロース法で合成した CNTs は、高収量であるが結晶性が比較的低いことが懸念されていた（ラマン G/D 比 \approx 5~7）。そこで 3-2 では、スーパーグロース法における成長条件を最適化することによる、結晶性の制御を試みた。

第 2 章 (Fig. 2-5) の結果から、より高い G/D 比で確固たる量の CNTs を成長するには、より少ない供給量を要する高反応性の炭素源が適していることが明らかとなった。そこで、ここでは、第 2 章および 3-1 で高い反応性が明らかとなった、鎖状不飽和炭化水素（アセチレン、エチレン、1,3-ブタジエン）を炭素源に用いた。実験は、・炭素源流量、・合成温度、・成長エンハンサー添加量を、ラマン-G/D 比が最大となるよう最適化した。その他の条件（触媒調整条件（触媒のスパッタ条件、触媒微粒子形成条件（温度、時間、還元雰囲気）や、成長時間（10 分）、総ガス流量（1000sccm）など）は、全て同一条件で行った。

第 2 章 (Fig. 2-5) の結果から、炭素源濃度を下げるほど G/D 比を向上させることが明らかことから、低い流量でのガスコントロールを可能にするため、ここでは、キャリアガス（He）により総ガス流量を増やし（500sccm \rightarrow 1000sccm）、相対的な炭素源濃度（%）を下げた合成を行った。

3-2.2 実験方法

3-2.2-1 SWCNTs の合成：

触媒には、スーパーグロース法において高収率で SWCNT-forest を合成する条件として既に確立されている標準的なスパッタリング（Al₂O₃/Fe=40nm/1.5nm）で蒸着したものを使用した。全ての合成は、制御されて安定した環境で多数（ \sim 1000 回）の合成を可能にするために、交換室を備えた 1 インチ全自動 CVD システムを使用して実行された。SWCNT-forest は、標準的なスーパーグロース法プロセス（炭素源：エチレン（ \sim 25sccm）、成長エンハンサー：水（50~500ppm）、キャリアガス：He（総流量 1000sccm））に従って実行された。全ての合成における触媒ナノ微粒子の形成は、同じ条件（He/H₂=1/9、750℃、6 分間）で行われ、その後の CNT 成長工程（10 分間）では、炭素源濃度、成長温度、水分量を調整（炭素源濃度を固定して、水分量（50~1000ppm）と成長温度（700~900℃）を調整）した。

3-2.2-2 炭素源濃度の計算：

炭素源濃度（%）は、炭素源供給量[sccm] \div 総ガス流量 1000 [sccm] \times 100 \times 炭素原子数で計算し

た。例えばエチレンの場合、下に示すような式により計算された。

$$Eth.Concentration[\%] = \left(\frac{Eth.[sccm]}{1000[sccm]} \right) \bullet 100 \bullet 2$$

3-2.2-3 ラマン分光による解析：

ラマン分光による解析は、532nm の励起波長と 0.3mm のサンプリング直径で、サーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製 Thermo-Electron Raman Spectrometer （NICOLET ALMEGA XR Dispersive Raman）を用いて実行された。

3-2.3 結果と考察

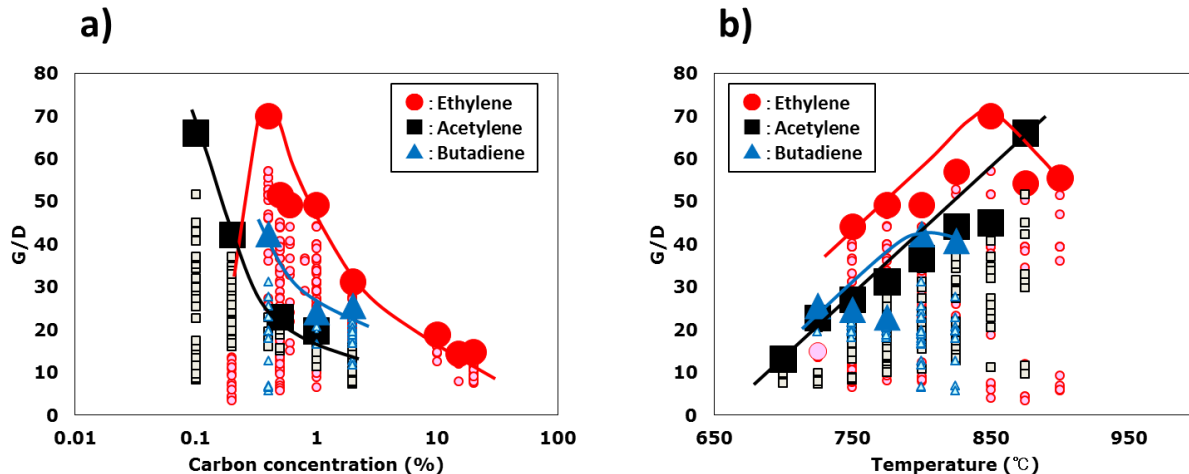


Fig. 3.5 Optimization of crystallinity. a) G/D-ratio as a function of Carbon concentration (%), b) G/D-ratio as a function of growth temperature.

Fig. 3.5 a) は、炭素源濃度を固定して成長温度と水分量をラマン-G/D 比に対して最適化した結果であり、Fig. 3.5 b) は、成長温度を固定して炭素源濃度と水分量をラマン-G/D 比に対して最適化した結果である。炭素源ごとに最適成長条件は異なるものの、同様な傾向を示し、成長条件を最適化することにより、これまで 5~7 であったスーパーグロース CNT-forest の G/D 比を、70 まで

(約 10 倍)、向上できることが明らかとなった。

合成された SWCNTs は、ラマン分光光度計と、透過型電子顕微鏡 (TEM) により評価された。合成した全ての CNT-forest のマクロラマンスペクトル (532nm) は、 $\sim 1590\text{cm}^{-1}$ で同様な鋭い G-バンドを示した。しかし、結晶性のために最適化した CNT-forest は、D-バンドの著しい低下を示し、G/D 比は、10 倍の増加 ($\sim 7\sim 70$) を示した (Fig. 10 a-c)。これと一致して、3 つの CNT-forest の TEM 観察から、結晶性について最適化した CNT-forest は、より直線性を示すことが分かった。さらに、全てのサンプルが SWCNTs であることを確認した (Fig. 10 d-f)。そして、ラマン分光のラジアルブリージングモード (RBM) のピーク (それは、SWCNT の直径に由来する) が類似していたことから、結晶性の違いが、CNT 層数または直径の変化によるものではないと言える。層数と直径が、結晶性に影響を及ぼすことは、経験的に知られているため、これは重要である。さらにまた、TEM 観察から、炭素不純物はほとんどないことが分かった。炭素不純物が G/D 比に影響を及ぼすことも知られているため、これも重要である。本研究において合成される CNT-forest は、高純度である；したがって、非 CNT 炭素不純物からの重大な影響はないと考える。

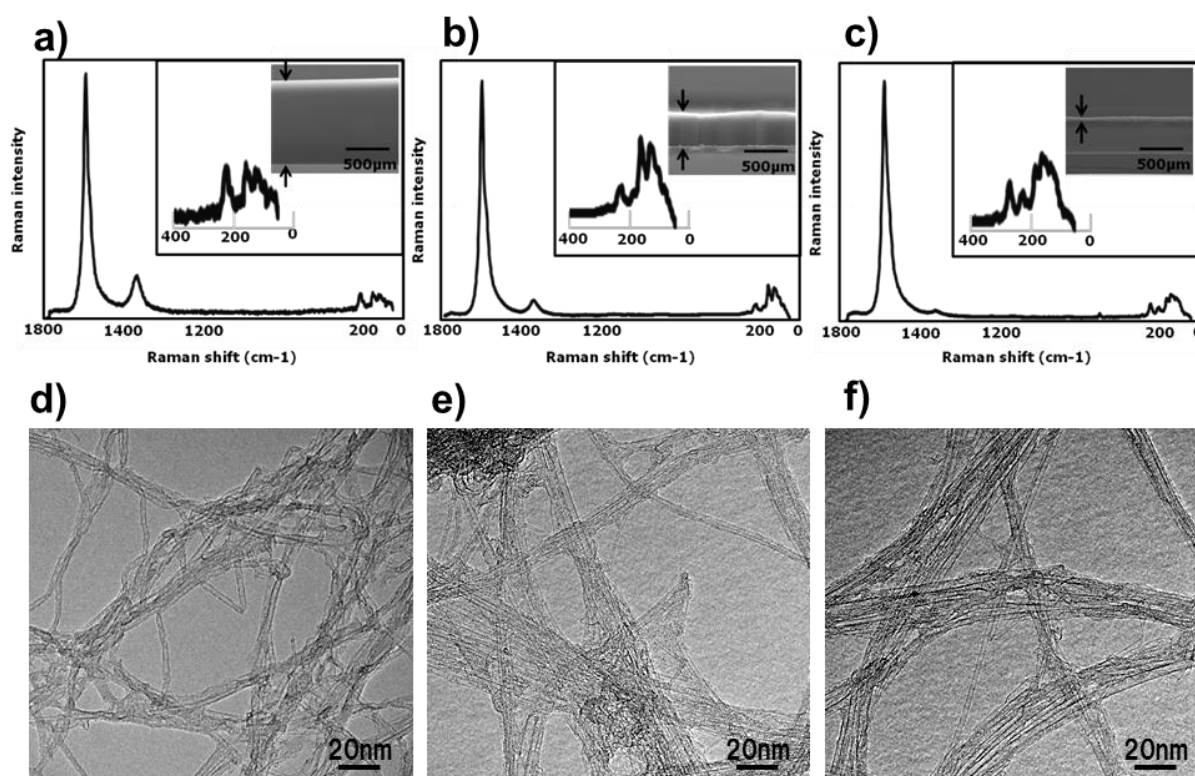


Fig. 3.6 Characterization of the SWCNTs. a) Raman spectra of the SWCNT forests at optimized yield conditions, b) intermediate conditions, c) optimized crystallinity conditions (Insets; radial breathing mode profiles, SEM image.). d)-f) corresponding TEM images for Figure 3.6 a)-c), respectively.

さらに、合成した SWCNTs の特性評価を行ったところ、ラマン-G/D 比が高いほど分散性が良好で、熱拡散特性が向上することが明らかとなった。このことから、ラマン-G/D 比が高いほど結晶性が良好であり、種々の特性が向上することが明らかである。

3-2.4 結言

3-2 では、成長条件を最適化することにより、これまで 5~7 であったスーパーグロース CNT-forest のラマン-G/D 比を、70 まで（約 10 倍）、向上できることが分かった。TEM 観察の結果、ラマン-G/D 比が高いほど、CNTs の直線性が高いことが分かり、炭素不純物も観察されなかったことから、ラマン-G/D 比が高いほど結晶性が高いことが示唆された。さらに、ラマン-G/D 比（結晶性）が高いほど分散性が良好で、熱拡散特性が向上することが明らかとなった。

本章の結果から、スーパーグロース法において、成長条件を最適化することにより、CNTs の長さ（CNT-forest 高さ）と結晶性（ラマン-G/D 比）が、それぞれ制御できることが明らかとなった。

参考文献

- [1] Nikolaev, P., *et al.* “Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide”, *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91 (1998).
- [2] Hata, K., *et al.*, “Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes”, *Science*. **306**, 1362-1365 (2004).
- [3] Zhong, G., *et al.*, “Growth kinetics of 0.5 cm vertically aligned single-walled carbon nanotubes”, *J. Phys. Chem. B*. **111**, 1907-1910 (2007).
- [4] Hart, A. J. & Slocum, A. H. “Rapid growth and flow-mediated nucleation of millimeter-scale aligned carbon nanotube structures from a thin-film catalyst”, *J. Phys. Chem. B*. **110**, 8250-8257 (2006).
- [5] Kayastha, V. K., *et al.*, “Synthesis of vertically aligned single- and double-walled carbon nanotubes without etching agents”, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 10158-10161 (2007).
- [6] Hernadi, K., Fonseca, A., Nagy, J.B., Bernaerts, D. & Lucas, A. Fe-catalyzed carbon nanotube formation. *Carbon*. **34**, 1249-1257 (1996).
- [7] Hasegawa, K. & Noda, S. “Real-time monitoring of millimeter-tall vertically aligned single-walled carbon nanotube growth on combinatorial catalyst library”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 085104-1- 085104-6 (2010).
- [8] Chakrabarti, S., *et al.*, “Structural evaluation along the nanotube length for super-long vertically aligned double-walled carbon nanotube arrays”, *J. Phys. Chem. C*. **112**, 8136 (2008).
- [9] Ebbesen, T. W. & Ajayan, P. M. “Large-scale synthesis of carbon nanotubes”, *Nature*, **358**, 220-222 (1992).
- [10] Thess, A., *et al.* “Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes”, *Science*. **273**, 483-487 (1996).
- [11] Saito, T., *et al.*, “Selective diameter control of single-walled carbon nanotubes in the gas-phase synthesis”, *J. Nanosci. Nanotech.* **8**, 6153-6157 (2008).
- [12] Moisala, A., *et al.*, “Single-walled carbon nanotube synthesis using ferrocene and iron pentacarbonyl in a laminar flow reactor”, *Chem. Eng. Sci.* **61**, 4393-4402 (2006).
- [13] Kimura, H., *et al.*, “Mutual exclusivity in the synthesis of high crystallinity and high yield single-walled carbon nanotubes”, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 9219-9224 (2012).
- [14] Harutyunyan, A. R., *et al.*, “Preferential growth of single-walled carbon nanotubes with metallic conductivity”, *Science*. **326**, 116-120 (2009).
- [15] Chiang, W. H. & Sankaran, R. M. “Linking catalyst composition to chirality distributions of as-grown single-walled carbon nanotubes by tuning $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ nanoparticles”, *Nature Mat. Lett.* **8**, 882-886 (2009).
- [16] Hernadi, K., *et al.*, “Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds”, *Applied Catalysis A*. **199**, 245-255 (2000).
- [17] Li, Q., *et al.*, “Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition”, *Carbon*, **42**, 829-835 (2004).
- [18] Liu, Y. G., *et al.*, “Synthesis of aligned carbon nanotube with straight-chained alkanes by

nebulization method”, *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China.* **20**, 1012-1016 (2010).

[19] Chen, P., *et al.*, “Carbon nanotube prepared by catalytic pyrolysis of methane”, *CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES-CHINESE*, **16**, 1783-1784 (1995).

[20] Nikolaev, P., *et al.* “Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide”, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 91-97 (1999).

[21] Murakami, Y., *et al.* “Growth of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Films on Quartz Substrates and their Optical Anisotropy”, *Chem. Phys. Lett.* **385**, 298-303 (2004).

[22] Eres, G., *et al.*, “Molecular beam-controlled nucleation and growth of vertically aligned single-wall carbon nanotube arrays”, *J. Phys. Chem. B.* **109**, 16684-16694 (2005).

[23] Zhong, G., *et al.* “Acetylene: a key growth precursor for single-walled carbon nanotube forests”, *J. Phys. Chem. C.* **113**, 17321-17325 (2009).

[24] Bronikowski, M. J. “Longer nanotubes at lower temperatures: the influence of effective activation energies on carbon nanotube growth by thermal chemical vapor deposition”, *J. Phys. Chem. C.* **111**, 17705-17712 (2007).

[25] Hasegawa, K., *et al.*, “Millimeter-Tall Single-Walled Carbon Nanotubes Rapidly Grown with and without Water”, *ACS Nano.* **5**, 975-984 (2011).

[26] Futaba, D. N., *et al.*, “Kinetics of water-assisted single-walled carbon nanotube synthesis revealed by a time-evolution analysis”, *Physical Review Letters.* **95**, 056104 (2005).

[27] Yamada, T., *et al.*, “Revealing the Secret of Water-Assisted Carbon Nanotube Synthesis by Microscopic Observation of the Interaction of Water on the Catalysts”, *Nano Lett.*, **8**, 4288-4292 (2008).

[28] Kimura, H., *et al.*, “The Infinite Possible Growth Ambients that Support Single-Wall Carbon Nanotube Forest Growth”, *Nature Scientific Reports*, **3**, 3334, (2013).

[29] Yasuda, S., *et al.*, “Diagnostics and growth control of single-walled carbon nanotube forests using a telecentric optical system for in situ height monitoring”, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 143115-1-3 (2008).

[30] Yasuda, S., *et al.*, “Existence and kinetics of graphitic carbonaceous impurities in carbon nanotube forests to assess the absolute purity”, *Nano Letters.* **9**, 769-773 (2009).

[31] Yasuda, S., *et al.*, “Improved and Large Area Single-Walled Carbon Nanotube Forest Growth by Controlling the Gas Flow Direction”, *ACS Nano*, **3**, 4164-4170 (2009).

[32] Yamada, T., *et al.*, “Size-selective growth of double-walled carbon nanotube forests from engineered iron catalysts” *Nat. Nanotechnol.*, **1**, 131-136 (2006).

[33] Zhao, B., *et al.*, “Exploring Advantages of Diverse Carbon Nanotube Forests With Tailored Structures Synthesized by Supergrowth from Engineered Catalysts” *ACS Nano*, **3**, 108-114 (2009).

[34] Futaba, D. N., *et al.*, “A background level of oxygen-containing aromatics for synthetic control of carbon nanotube structure”, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 15992-15993 (2009).

[35] Kimura, H., *et al.*, “Unexpectedly High Yield Carbon Nanotube Synthesis from Low Activity Carbon Feedstocks at High Concentrations”, *ACS nano*, **7**, 3150-3157 (2013).

第 4 章

第4章 収量と結晶性の排他性

4.1 諸言

上述したとおり、これまで、カーボンナノチューブ (CNTs) の構造制御と CNT 成長効率の改善の両方を成し遂げるために数多くの研究がなされてきた (例えば、収量[1-8]、結晶性[9-12]、カイラリティ選択性[13]、金属 - 半導体選択成長[14,15]など)。

もっとも、全てではないにしろ、以前の合成研究が、主に合成における一局面 (例えば成長収量またはカイラリティ) の制御または改善に集中した点に着目することは興味深い。しかしながら、CNTs の全ての可能性を引き出し、市販アプリケーションを実現するためには、一つの局面の成熟だけでは不十分である。例えば、アーク放電により生成される高結晶性の単層カーボンナノチューブ (SWCNTs) は、繊維としては理想的である。しかし、低い生産性 (収量) のため、この繊維を大量生産することは難しい。同様に、高収量で生成される SWCNTs は、電氣的、熱的、機械強度的には理想的である。しかし、低い結晶性がそれらの特性を低減させる。CNTs 合成の様々な特性の中で、収量と結晶性は、産業応用を実現するために最も重要である。高い結晶性が、最適なパフォーマンスを実現するために必要である中、高い収量は、経済的な観点から重要である。高収量と高結晶性を同時に達成することができた合成は、CNTs フィールドを大いに前進させる。つまり、CNTs 合成における究極のゴールと言える。この難問は、SWCNTs の場合、その低い成長効率のため、多層カーボンナノチューブ (MWCNTs) に比べて更に厳しい。

収量と結晶性の重要性にもかかわらず、これら 2 つの重要な特徴が同時に成し遂げられたことがいまだにないことが文献調査から明らかとなった。そしてむしろ、大部分の CNT 合成研究には、品質と量の間にトレードオフが存在することを示す。簡単に言えば、SWCNTs が高収量で合成されるとき、品質 (結晶性) は低減した。そして、両方同時に達成した報告はまだない。例えば、レーザーオープン法とアーク放電法は、高結晶性 CNTs を生成した[9-12]。しかし、生産量はキログラム・スケールに限られる。もう 1 つの例は、floating catalyst chemical vapor deposition (CVD) である。そしてそれは、炭素繊維を用いて作られるよりも強い繊維を創生可能な、高結晶性 CNTs を生じることができる[16]。しかし、この方法による成長収量は $\sim 6\text{g/h}$ と低く、このことは大量生産の見通しを邪魔する。これとは対照的に、SWCNTs の生産収量を増やす試みは、(例えば、ロータリーキルンや流動床 CVD で、非常に高収率で MWCNTs の量産 (年間 1~数百トンスケール) を可能にしたが)、欠陥密度の増加を示した[6]。もう 1 つの例は、成長エンハンサーの添加により成長効率を大いに改善した、water-assisted CVD (通称: スーパーグロース法) [2]である。この方法は、大面積基板の連続合成システムにより、年間トン・スケールの SWCNTs 生産を可能にする、パイロットプラントまでスケールアップされた。しかしながら、スーパーグロース法で合成した CNTs の結晶性が比較的低いことが懸念されていた (ラマン $G/D \approx 5\sim 7$)。

第 3 章の結果から、スーパーグロース法における成長条件を最適化することにより、より高収量およびより高結晶性の SWCNTs の合成が可能になったことが明らかとなった。また、第 2 章において、収量と結晶性の間には相反した関係性が示唆された。そこで本章では、垂直配向 SWCNT-forest 成長において、成長収量と結晶性がどこで最適化されるかという基本的な問題に取り組んだ。

4.2 実験方法

4.2-1 SWCNTs の合成：

触媒には、スーパージョース法において高収量で SWCNT-forest を合成する条件として既に確立されている標準的なスパッタリング (Al₂O₃/Fe=40nm/1.5nm) で蒸着したものを使用した。全ての合成は、交換室を備えた 1 インチ全自動 CVD システムを使用して実行された。SWCNT-forest は、標準的なスーパージョース法プロセス (炭素源：エチレン (~25sccm)、成長エンハンサー：水 (50~500ppm)、キャリアガス：He (総流量 1000sccm)) に従って実行された。全ての合成における触媒ナノ微粒子の形成は、同じ条件 (He/H₂=1/9、750℃、6 分間) で行われ、その後の CNT 成長工程 (10 分間) では、炭素源濃度、成長温度、水分量を調整 (炭素源濃度を固定して、水分量 (50~1000ppm) と成長温度 (700~900℃) を調整) した。

4.2-2 炭素源濃度の計算：

炭素源濃度 (%) は、炭素源供給量[sccm]÷総ガス流量 1000 [sccm]×100×炭素原子数で計算した。例えばエチレンの場合、下に示すような式により計算された。

$$Eth.Concentration[\%] = \left(\frac{Eth.[sccm]}{1000[sccm]} \right) \bullet 100 \bullet 2$$

4.2-3 ラマン分光による解析：

ラマン分光による解析は、532nm の励起波長と 0.3mm のサンプリング直径で、サーモフィッシャーサイエンティフィック (株) 製 Thermo-Electron Raman Spectrometer (NICOLET ALMEGA XR Dispersive Raman) を用いて実行された。

4.3 結果と考察

基本的な方法は、入力パラメータを順番に最適化し、フィードバックしながら、出力を最適化することである(Fig. 4.1 a)。スーパーグロース法における3つの入力パラメータは、成長エンハンサー濃度、成長温度、炭素源濃度と定義された。同様に、2つのCVD出力は、成長収率（forest高さとして表される）と結晶性（ラマン分光計により測定されるG/D比で表される）が選択された。炭素源には2章、3章で反応性の高いことが明らかとなった鎖状不飽和炭化水素から、エチレン、アセチレン、1,3-ブタジエンを選択した。成長エンハンサーには水と、比較のためCO₂を選択した。実験は、・炭素源流量、・成長温度、・成長エンハンサー添加量を、forest高さ（収量）またはラマンG/D比（結晶性）が最大となるよう最適化した。その他の条件（触媒調整条件（触媒のスパッタ条件、触媒微粒子形成条件（温度、時間、還元雰囲気）など）や、成長時間（10分）、トータルガス流量（1000sccm）など）は、全て同一条件で行った。

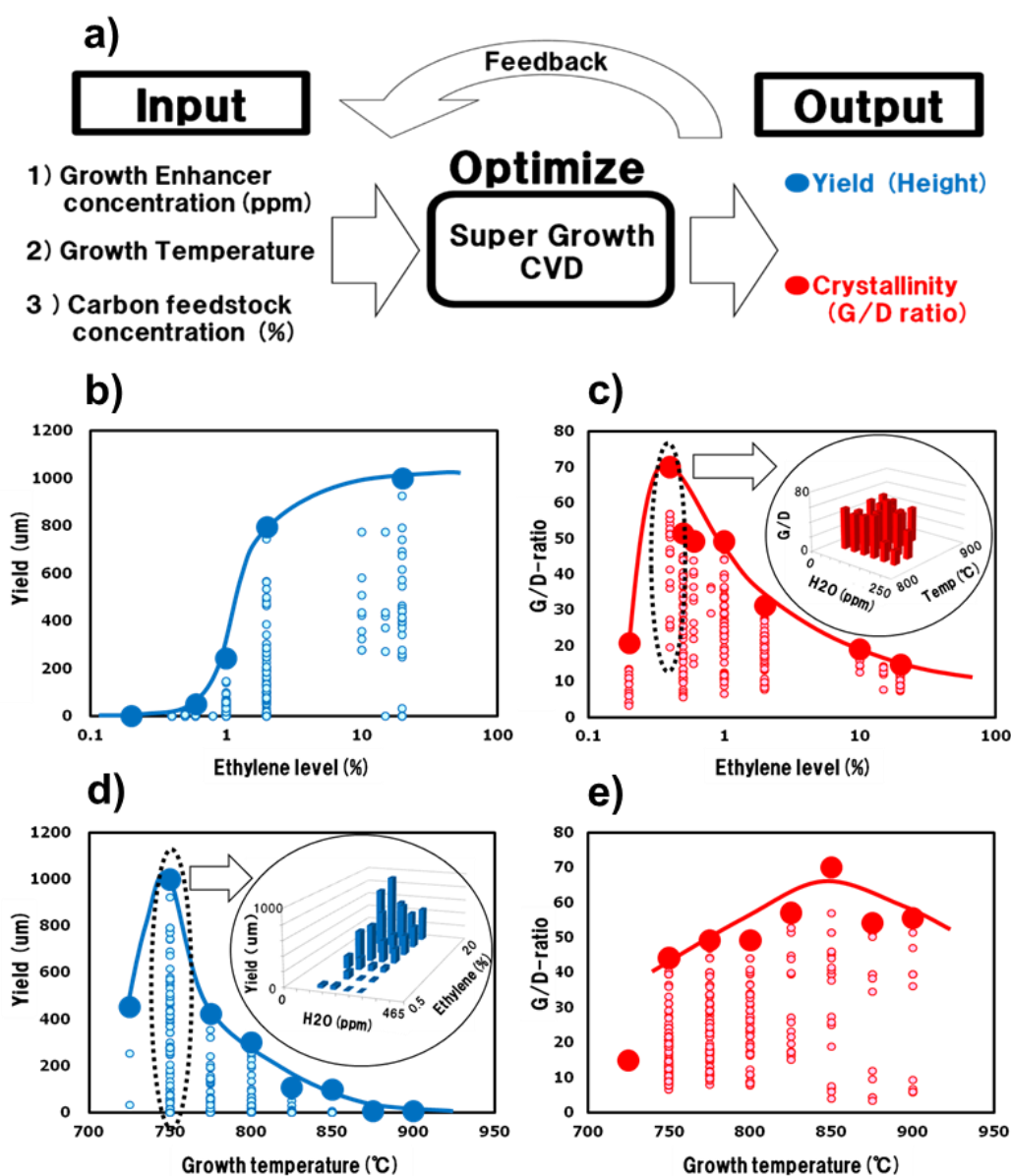


Fig. 4.1 Optimization of yield and crystallinity. a) Conceptual schematic of the input and output of the optimization scheme; b) yield and c) G/D-ratio as a function of ethylene level (%) (inset: 2-D plot of the G/D-ratio as a function of the humidity level and growth temperature); d) yield and e) G/D-ratio as a function of growth temperature (inset: 2-D plot of the yield as a function of the humidity and ethylene level).

Fig. 4.1 に示すように、この成長最適化によって、成長収率と結晶性は両方とも、個々に、大幅に向上可能なことが分かった。この点を示すために、合成は、エチレン濃度を固定して、様々な成長温度および様々な成長エンハンサー濃度で行われた (Fig. 4.1b, c))。同様に、成長温度を固定して、様々なエチレン濃度および様々な成長エンハンサー濃度で合成が行われた (Fig. 4.1d, e))。各ファミリー (青; 収量、赤; 結晶性) におけるこれらの出力最大値を繋ぐことによって、エチレン濃度・成長温度と出力の関係性は、視覚的に明らかになった。

この分析により、SWCNT-forest の合成における、収量と結晶性に最適な成長条件は、大きく異なることを発見した。1 番目に、エチレン濃度に対して、結晶性は、 $\sim 0.5\%$ のエチレン濃度で、G/D 比 $\sim 70\%$ に及ぶピークを示した (Fig. 4.1c)。これとは全く対照的に、収量は、エチレン濃度に比例して増加し、徐々に飽和を示した (Fig. 4.1b)。したがって、より低いエチレン濃度が高い結晶性に適し、より高いエチレン濃度は、高収量に適していた。2 番目には、成長温度に対して、SWCNT 収量と結晶性は、かなり異なる温度でピークを示した (Fig. 4.1d, e)。CNT-forest 収量は、 $725\sim 750^{\circ}\text{C}$ で急激に増加し、 750°C でピークに達し、 750°C 以上では急激に減少した (Fig. 4.1d)。これと比較して、結晶性 (G/D 比) のピークはそれほど鋭くなく、より高温 (850°C) で見られた (Fig. 4.1e)。これらの結果は、収量と結晶性に最適な温度は、 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 離れていることを示した。

まとめると、収量に対して最適化すると、エチレン濃度は $\sim 10\%$ 、成長温度は $\sim 750^{\circ}\text{C}$ の時、収量 (CNT-forest 高さ) は $\sim 1\text{mm}$ で G/D 比は < 10 だった。他方、結晶性に対して最適化すると、エチレン濃度は $\sim 0.5\%$ 、成長温度は $\sim 850^{\circ}\text{C}$ の時、収量 (CNT-forest 高さ) は $\sim 10\mu\text{m}$ で G/D 比は ~ 70 だった。我々は、過去の CNT-forest の多くの合成研究が、より高い収量を成し遂げることに集中する傾向があり [1-7]、結晶性を改善する局面に向かわなかった点に注目する。これらの結果から、低温・高エチレン濃度は収量増加に適し、高温・低エチレン濃度は結晶性改善に適していることが、明白に示された。G/D 比 70 をはるかに超える G/D 比 200 は、アーク放電法、レーザーオープン法、フローティング・カタリスト・CVD 法によって報告された [9-12]。これらの方法における成長温度が 1000°C を上回る点に着目することは興味深い。そして、我々の結果が、結晶性向上のための温度増加が、一般的に、他の成長方法に当てはまったことを意味する。さらにまた、このことは、この合成技術によって高い結晶性と高い成長収量を同時に成し遂げることの困難さを示す。

我々は、収量と結晶性の最適成長条件の違いは、律速メカニズムの違い (すなわち、収量の場合は、炭素の CNTs への変換と触媒失活、そして、結晶性の場合は、低い欠陥密度格子への炭素の結合) から生じると解釈する。

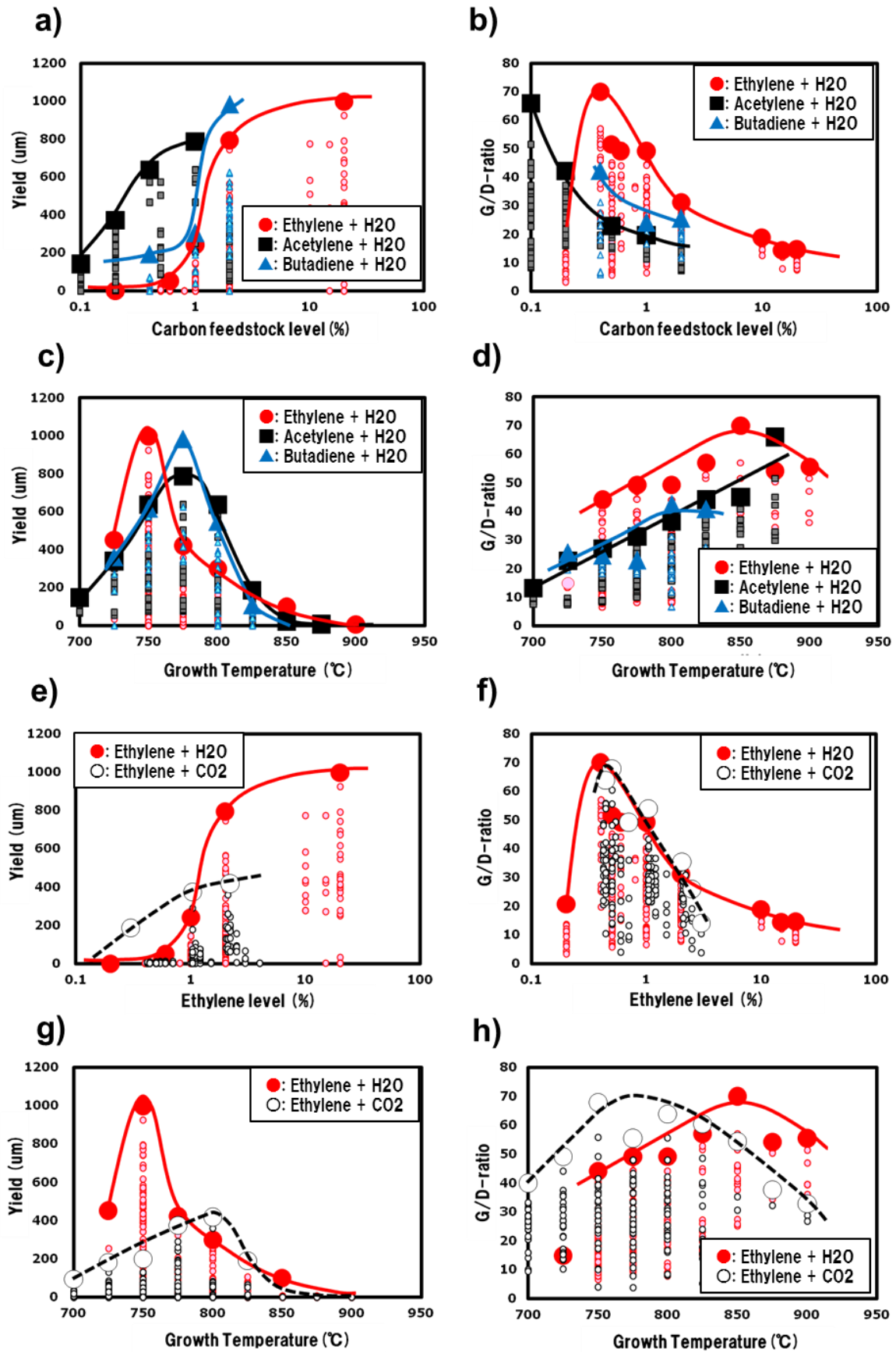


Fig. 4.2 Generality toward different other carbon feedstocks and growth enhancers. a) Yield and b) G/D-ratio as a function of carbon feedstock level (%) for different carbon feedstocks. c) Yield and d) G/D-ratio as a function of growth temperature for different carbon feedstocks. (red circles: ethylene, black squares: acetylene; blue triangles: 1,3-butadiene). e) Yield and f) G/D-ratio as a function of carbon feedstock level (%) for different growth enhancers. g) Yield and h) G/D-ratio as a function of growth temperature for different growth enhancers. (red circles: ethylene + H₂O; open circles: ethylene + CO₂).

観察された収量と結晶性の最適成長条件の大きな違いを確かめるため、我々は、2つの炭素源（アセチレン、1,3-ブタジエン）と、1つの成長エンハンサー（CO₂）を加えて、同様の実験を繰り返した（Fig. 4.2）。第2章では、炭素源に酸素を含まず、成長エンハンサーに酸素を含むならば、どんな炭素源およびどんな成長エンハンサーの組み合わせからでも、スーパーグロースが可能なことを示した[19]。ここでは、異なる成長環境において、収量と結晶性にどのような変化をもたらすかについて調査を行った。これらがCNT構造（例えば層数）を変えないことは既知であったため[20]、我々は、これら特定の炭素源および成長エンハンサーを選択し、最適化を繰り返した。これには、1000回以上のCVD合成を要した。

一般に、炭素源と成長エンハンサーの種類に関係なく、最適成長条件と、炭素源濃度および成長温度の傾向は、類似していた（Fig. 4.2）。1番目に、エチレンと同範囲の炭素源濃度において、アセチレンと1,3-ブタジエンを用いた収量は、炭素源濃度増加に伴い、比例増加と最終的な飽和を示した（Fig. 4.2a）。しかし、1,3-ブタジエンがエチレンとほとんど同じ挙動を示すがアセチレンは、より低濃度で飽和に達する傾向があった。同様に、各炭素源のG/D比は、エチレンの傾向に類似していた。しかし、アセチレンと1,3-ブタジエンは、低炭素濃度側へシフトした（Fig. 4.2b）。アセチレンと、1,3-ブタジエンについては、それぞれ、ガスの制御限界のために、より低濃度側での実験ができなかったため、ピークが観察されなかった点に留意する必要がある。エチレンの場合と同様に、収量増加にはより高い炭素源濃度が適し、結晶性向上にはより低い炭素源濃度が適していた。2番目に、成長温度に関して、ピークの位置と高さに若干の相違はあったものの、全ての炭素源において、収量とG/D比のピークを示した。アセチレンと1,3-ブタジエンにおける収量は、エチレンにおけるよりもわずかに高い温度（775℃対750℃）でピークに達したが、ピークの形と高さはほとんど同じだった（Fig. 4.2c）。結晶性に関して、本実験範囲の中で、アセチレンのピークが観察されなかったことを除いては全ての炭素源で同様な傾向を示した（Fig. 4.2d）。したがって、炭素源の違いに関わらず、収量増加にはより低温が適しており、結晶性向上はより高温が適していることを示した。3番目に、炭素源としてエチレン、成長エンハンサーとしてH₂Oの代わりにCO₂を用いた場合、H₂Oの場合と比較して、収量の急激な上昇は観察されなかった（Fig. 4.2e）。しかし、G/Dのピーク・プロファイルの位置と高さは、両方の場合でほとんど一致した（Fig. 4.2f）。成長温度に関して、CO₂の場合のピークは、より広くて、低く、～25℃高温側へシフトした（Fig. 4.2g）。両方の場合におけるG/D比のピークは広がったが、CO₂の場合のピークは、100℃低温側へシフトした（Fig. 4.2h）。これは、収量と結晶性に適した成長エンハンサーの存在を示唆した。しかしながら、全体として、これらの結果は、成長環境に関係なく、高結晶性と高収量を同時に成し遂げることが難しいことを示した。

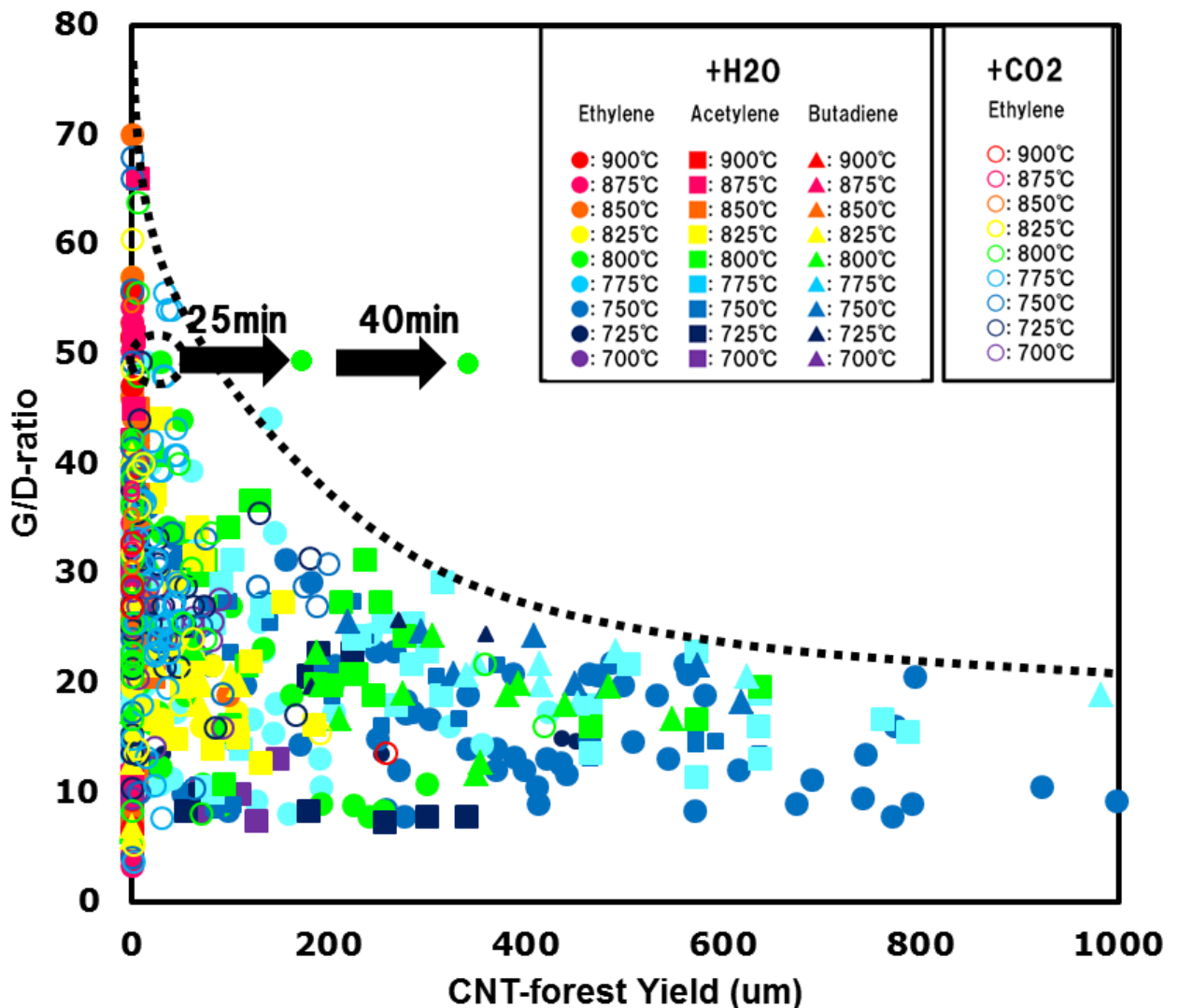


Fig. 4.3 Mutual exclusivity of yield and crystallinity. CNT Ashby map of the crystallinity (G/D-ratio) and yield. Arrows indicate extension of the yield at increased crystallinity by extension of growth time.

我々の CVD 結果の全ては、2 つの出力特性の関係性を示すために、収量対結晶性で 2 次元マップにプロットされた (Fig. 4.3)。これは、CVD『アシュビー・マップ』である (材料科学において、アシュビー・マップは、相互関係を示すための、1 つの材料特性対もう 1 つの材料特性のプロットである)。我々は、多様な成長温度、成長エンハンサー (H₂O, CO₂) 濃度、炭素源 (エチレン、アセチレン、1,3-ブタジエン) 濃度にわたる、何百もの forest マップを作成した。このようなプロットは、一般に、材料またはデバイスの性能を示すために用いられる (例えば、エネルギーデバイスにおいてよく知られている Ragone プロットでは、エネルギー密度がパワー密度の関数としてプロットされる)。CVD アシュビー・マップは、収量と結晶性の間の相互の排他性を明らかにした。収量と結晶性の間に存在するトレードオフは、一般に、より高い／より低い G/D 比は、より低い／

より高い収量に一致する。これに加えて、収量増加に伴い、G/D 比は漸近的に ~ 7 に近づくように見えた。このデータは、それぞれの出力のために成長条件が調整できたことを示す。しかし、同時に、この特定の CVD テクニックの範囲内において、複数の出力を同時に調整することは、本質的に不可能に見える。我々は、この相反する関係が、2つの基本的なメカニズムから生じると解釈する。1つは、速い成長速度においては、完全なグラフェン格子に炭素原子を組み込むことができないこと。もう1つは、隣り合った CNTs と接触するために、成長プロセスの間に、CNT-触媒界面におけるストレスを軽減することができないこと。これは、MWCNTs がなぜ SWCNTs に比べて低い結晶性を持つかについて、説明するかもしれない。ここで議論される全ての結果が、10 分間に固定した成長時間からとられた点に注目することは面白い。一般に、成長環境への曝露の増加に伴い炭素不純物が増加すると報告される[20]ので、成長時間の延長が、収量増加のために、必ずしも堅実なアプローチではない中、我々は、成長時間を 25 分、40 分に伸ばした。その結果、G/D 比 50 を保ったままで、収量 (forest 高さ) はそれぞれ $\sim 200\mu\text{m}$ 、 $\sim 370\mu\text{m}$ まで増加した (Fig. 4.3)。

この相互の排他性は、収量および結晶性の研究における我々の文献調査において、なぜ 2 つのグループ (高結晶性/低収率と、低結晶性/高収率) に分類されたか、そして、合成技術の進歩にもかかわらず、それが 2 つのカギとなる構造 (高結晶性と高収量) を制御するための律速因子のままであるかについて、説明する。我々の結果は、結晶性と収量の関係の基礎知識 (したがって、高収量と高結晶性を成し遂げる有望な方法) を提案する。1つのアプローチは、最適成長温度と最適炭素源濃度が同時に達成できるように、触媒と炭素源を調整することである。これは、炭素溶融と触媒の融点、そして、炭素源の分解速度を制御することにより調整できる。全く異なる方法としては、CVD 合成手段により、高収量と高結晶性の両方を成し遂げるのではなく、例えば、炭素ナノ繊維のように、プロセスを切り離す試みである。いくつかのプロセスでは、合成後に結晶性を改善することが報告された。ここでの挑戦は、ポスト・プロセスによる欠陥除去の容易さと、除くのが難しい欠陥を含まないように成長を制御することが重要である。

4.4 結言

要約すると、本章では、スーパーグロース法において、収量と結晶性を改善するために繰り返し最適化した結果、収量と結晶性の互いに相容れない関係を示した[25]。両者の出力特性のために必要とされる基本的なメカニズムは、収量と結晶性に対して異なる最適条件を結論付けた。これらの結果が、特定の water-assisted CVD および、growth-enhancer assisted CVD テクニックである中、結晶性と収量を制限しているメカニズムが、全ての CNT 合成技術 (すなわち CNTs への炭素転換と、非常に欠陥の少ない格子への炭素組み込み) に一般的であることから、我々は、これらの結果が一般的であると考ええる。

参考文献

- [1] Nikolaev, P., *et al.* "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide", *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91 (1998).
- [2] Hata, K., *et al.*, "Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes", *Science*. **306**, 1362-1365 (2004).
- [3] Zhong, G., *et al.*, "Growth kinetics of 0.5 cm vertically aligned single-walled carbon nanotubes", *J. Phys. Chem. B*. **111**, 1907-1910 (2007).
- [4] Hart, A. J. & Slocum, A. H. "Rapid growth and flow-mediated nucleation of millimeter-scale aligned carbon nanotube structures from a thin-film catalyst", *J. Phys. Chem. B*. **110**, 8250-8257 (2006).
- [5] Kayastha, V. K., *et al.*, "Synthesis of vertically aligned single- and double-walled carbon nanotubes without etching agents", *J. Phys. Chem. C*, **111**, 10158-10161 (2007).
- [6] Hernadi, K., Fonseca, A., Nagy, J.B., Bernaerts, D. & Lucas, A. Fe-catalyzed carbon nanotube formation. *Carbon*. **34**, 1249-1257 (1996).
- [7] Hasegawa, K. & Noda, S. "Real-time monitoring of millimeter-tall vertically aligned single-walled carbon nanotube growth on combinatorial catalyst library", *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 085104-1- 085104-6 (2010).
- [8] Chakrabarti, S., *et al.*, "Structural evaluation along the nanotube length for super-long vertically aligned double-walled carbon nanotube arrays", *J. Phys. Chem. C*. **112**, 8136 (2008).
- [9] Ebbesen, T. W. & Ajayan, P. M. "Large-scale synthesis of carbon nanotubes", *Nature*, **358**, 220-222 (1992).
- [10] Thess, A., *et al.* "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", *Science*. **273**, 483-487 (1996).
- [11] Saito, T., *et al.*, "Selective diameter control of single-walled carbon nanotubes in the gas-phase synthesis", *J. Nanosci. Nanotech.* **8**, 6153-6157 (2008).
- [12] Moisala, A., *et al.*, "Single-walled carbon nanotube synthesis using ferrocene and iron pentacarbonyl in a laminar flow reactor", *Chem. Eng. Sci.* **61**, 4393-4402 (2006).
- [13] Bachilo, S. M., *et al.*, "Narrow (n,m)-distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported catalyst", *JACS*, **125**, 11186-11187 (2003).
- [14] Li, Y. M., *et al.*, "Preferential growth of semiconducting single-walled carbon nanotubes by a plasma enhanced CVD method", *Nano Lett.*, **4**, 317-321 (2004).
- [15] Harutyunyan, A. R., *et al.*, "Preferential growth of single-walled carbon nanotubes with metallic conductivity", *Science*. **326**, 116-120 (2009).
- [16] Motta, M., *et al.*, "High performance fibres from 'Dog bone' carbon nanotubes", *Adv. Mater.*, **19**, 3721-3726 (2007).
- [17] Ying, L. S., *et al.*, "Continuous production of carbon nanotubes - A review", *Journal of Industrial and Engineering chemistry*, **17**, 367-376 (2011).
- [18] Milnera, M., *et al.*, "Periodic resonance excitation and intertube interaction from

quasicontinuous distributed helicities in single-wall carbon nanotubes”, *Phys Rev Lett.*, **84**, 1324-1327 (2000).

[19] Futaba, D. N., et al., “General Rules Governing the Highly Efficient Growth of Carbon Nanotubes” *Adv. Mater.*, **21**, 4811-4815 (2009).

[20] Futaba, D. N., et al., “A background level of oxygen-containing aromatics for synthetic control of carbon nanotube structure”, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 15992-15993 (2009).

[21] Yasuda, S., et al., “Existence and kinetics of graphitic carbonaceous impurities in carbon nanotube forests to assess the absolute purity”, *Nano Letters*. **9**, 769-773 (2009).

[22] Chiang, I. W., et al., “Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes”, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1157-1161 (2001).

[23] Yudasaka, M., et al., “Structure changes of single-wall carbon nanotubes and single-wall carbon nanohorns caused by heat treatment”, *Carbon*, **41**, 1273-1280 (2003).

[24] Jensen, K., et al., “Current-controlled nanotube growth and zone refinement”, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 173107-173109 (2005).

[25] Kimura, H., et al., “Mutual exclusivity in the synthesis of high crystallinity and high yield single-walled carbon nanotubes”, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 9219-9224 (2012).

第 5 章

第5章 結論

本論文において、スーパーグロース法では、多種多様な原料（炭素源と成長エンハンサー）の組み合わせから、超高効率垂直配向単層カーボンナノチューブ構造体（SWCNT-forest）成長が可能となることが明らかとなり、また、平均直径と forest 密度は主に触媒によって決定され、収量と結晶性は主に成長環境によって決定されることを明らかにした。これらの結果は、将来の工業的な量産技術開発の可能性および構造制御合成技術開発の可能性を大きく拡大した。これらの結果が、例外的な原料からの CNT-forest 成長を可能にし、より経済的な原料からの SWCNTs の大量生産を可能にすることから、この拡大がコミュニティにとって非常に重要であると考えられる。本研究により、基本的に①炭素源は酸素を含まない、②成長エンハンサーには酸素を含むという単純な規則に従うならば、原料ガス（炭素源と成長エンハンサー）の無限の組み合わせから、SWCNT-forest を成長できることを証明した。どんな組み合わせが最も効率的か、または、どんな組み合わせが最も高品質な SWCNTs を生じるかについて調査することは、今後の CNT 合成研究にとって非常に面白い課題である。

また、スーパーグロース法において、成長条件を最適化することにより、CNTs の収量（CNT-forest 高さ）と結晶性（ラマン-G/D 比）をそれぞれ、大幅に改善できることが明らかとなった。特に、結晶性に対して最適化した結果、これまでのスーパーグロース CNTs のラマン G/D 比 $\approx 5\sim 7$ を、70 まで、約 10 倍向上することができ、結晶性の向上した SWCNTs の分散性や熱特性が大きく改善したことを確認した。また、収量に対して最適化した結果、スーパーグロース法において、従来の高反応性炭素源を低濃度で用いる代わりに、高安定性炭素源を高濃度で用いることにより、優勢な収率を生じることを示し、高効率 CNTs 合成における、新しい方向性を示した。特に、今回の実験範囲内において、ピークや飽和点がなく、炭素濃度に比例して CNTs 収量が増加するという点で、他の炭素源（例えば、アセチレン、エチレン）とは非常に異なる挙動を示す、飽和炭化水素（ブタン）を発見した。本論文で提案したメカニズムは、成長エンハンサーを用いるスーパーグロース法において、2 つの（高反応性／高安定性）炭素源の間には、異なる化学反応が起こっていることを示唆する。そして、それは、今後のシミュレーションまたはその場 TEM 観察の研究にとって、面白い主題になると予想される。これらの結果は、従来の方法を越える、高収率 CNTs 成長の新しい方向性を示した。この点は、今後の CNTs 量産技術開発にとって、非常に重要である。

さらに、様々な炭素源および成長エンハンサーを用いて繰り返し行われた最適化結果から、収量と結晶性の互いに相容れない関係を明らかにした。両者の間に存在する基本的なメカニズムは、収量と結晶性に対して異なる最適条件を結論付けた。これらの結果が、特定の water-assisted CVD および、growth-enhancer assisted CVD テクニックである中、結晶性と収量を制限しているメカニズムが、全ての CNT 合成技術に一般的（すなわち、CNTs への炭素転換と、非常に欠陥の少ない格子への炭素組み込み）であることから、これらの結果が一般的であると考えられる。

本論文により得られた知見は、今後の CNTs 合成技術開発において、構造制御および高効率成長の可能性を大きく広げ、重要な役割を果たすと考えられる。

謝辞

本博士論文は、筆者が筑波大学大学院 数理工学科学研究科 物性・分子工学専攻博士後期課程在学中に、本学 材料物性分野 畠研究室 および、独立行政法人 産業技術総合研究所 ナノチューブ応用研究センター スーパーグロース CNT チームにおいて行った研究をまとめたものです。本論文は、多くの方々のご協力により出来上がりました。ここに感謝を表明したいと思います。

本研究に関して終始ご指導ご鞭撻をいただきました本学 畠賢治客員教授に心より感謝致します。また、本論文をご精読いただき有用なコメントをいただきました本学 中村潤児教授、木塚徳志教授、谷本久典准教授に深謝いたします。

特に、畠賢治先生には、スーパーグロース CNT チームでテクニカルアシスタントとして働いていた私に、博士課程挑戦の道筋を示していただいたこと、深く感謝しております。主婦で子持ちのテクニカルアシスタントの私が、もう一度、自分のための大きな挑戦ができたことは、本当に幸運で、ありがたく、充実した時間となり、幸せでした。本当にありがとうございました。

そして、私のもう一人の先生である、スーパーグロース CNT チーム長 二葉 Don 博士に、心から感謝申し上げます。カーボンナノチューブについて無知であった私に、一からご指導いただきました。スーパーグロース法の基礎から、装置の仕組み・使用法・維持管理を含めた合成技術全般、研究発表のテクニック、研究者としての考え方、時には折れそうになる心のケアまで、本当に、親身にご指導・励ましをいただきました。言葉では言い尽くせないほど感謝の気持ちでいっぱいです。本当にありがとうございました。

また、湯村副センター長、山田用途開発チーム長、吉田さんをはじめ、スーパーグロース CNT チームの皆様には、公私にわたり、たくさんのご指導・アドバイス・ご協力をいただきました。心から感謝申し上げます。特に、CVD 合成チームのポストドクターの皆様、テクニカルアシスタントの皆様には、研究に際してたくさんのご協力とアドバイスをいただきました。中でも、大塚さんには、実験の補助をしていただき、松本さんには研究や研究発表に関してたくさんアドバイスをいただきました。皆様、本当にありがとうございました。

そして、本学 物性・分子工学専攻の博士後期課程の皆様には、セミナーでの研究発表において、有用なアドバイスをいただきましたこと、感謝申し上げます。特に、内田さんと辻本さんには、友人として接していただき、また、たくさんアドバイスをいただき、励みになりましたし、刺激を受けました。本当にありがとうございました。

また、いつも温かい言葉でご激励くださった、岩手大学大学院 成田榮一教授に心から感謝申し上げます。成田先生には、研究の面白さを教えていただきました。修士課程修了後にも相談に乗っていただき、励まし、背中を押していただきました。「あなたらしく」の言葉に何度も勇気づけら

れました。本当にありがとうございました。

本論文の一部は、NEDO ナノテクノロジープログラム『カーボンナノチューブキャパシタ開発プロジェクト』 による支援によるものです。ここに謝意を表明致します。

最後になりますが、私の家族に、感謝の気持ちを述べさせてください。これまで私を支え、どんな時も応援し続けてくれた父、母、祖母、弟、妹、(天国の祖父)に、深く・深く、感謝いたします。また、今回の挑戦を承諾し、経済面でも精神面でも私を支え、応援してくれた、夫 啓に、心より感謝しております。たくさん迷惑をかけ、不便もかけましたが、おかげさまで、論文を提出することができました。本当にありがとうございました。最後に、いつも心を癒してくれて私に元気をくれた息子 優太に、心から感謝を伝えたいです。優太には、たくさんの我慢をさせてしまったと思います。小さいながらも、大人の様子を察して、頑張っていました。思い切りわがままを言ったり、甘えたりできなかったかもしれません。ごめんなさい。それでも、いつも応援してくれ、私にパワーをくれました。優太のおかげで、私は頑張ることができました。本当にありがとうございました！

今後は、皆様からのご厚意に答えるべく、より一層努力・精進し、研究に邁進いたします。皆様、本当にありがとうございました。